

Herstellung und Charakterisierung dünner Filme aus kovalent vernetzten Au₅₅-Clustern

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem
Fachbereich Chemie der Universität Duisburg-Essen

von

Klaus Pollmeier
aus Castrop-Rauxel

Essen 2006

Alle experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von
Oktober 2000 bis Dezember 2004
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. G. Schmid (Essen)
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen
und
Herrn Prof. F.J. Feher (Irvine)
am Department of Chemistry der University of California Irvine
mit der Unterstützung
der in der Danksagung angegebenen Personen durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 04.12.2006

Vorsitzender: Prof. Dr. R. Sustmann

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Schmid

2. Gutachter: Prof. Dr. M. Ulbricht

Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. G. Schmid bedanke ich mich herzlich für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit, sie durch eigene Ideen und Verantwortung zu lösen. Des weiteren bedanke ich mich für die stete fachliche Unterstützung, die großzügige Förderung, die auch meinen Aufenthalt an der University of California Irvine ermöglichte und das damit meiner Person entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht danke ich für die Durchsicht der vorliegenden Arbeit und die Übernahme des Koreferates.

Insbesondere möchte ich mich bei Herrn Prof. F.J. Feher für die Ermöglichung des Aufenthaltes an der University of California Irvine bedanken. In seinem Institut erlernte ich die Synthese von Silsesquioxanen und genoss eine vorbildliche wissenschaftliche wie auch menschliche Betreuung.

Für die geduldige Einarbeitung in das Gebiet der NMR-Messungen, die Bereitstellung des $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ und $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6$ Clusters möchte ich Frau Ursula Giebel danken.

Herrn Ph.D. Jin Ren-Zhi danke ich für die Betreuung im Labor, die zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen während meines Aufenthaltes am Department of Chemistry der UCI.

Großer Dank gilt Herrn Stefan Neumeier, der für mich diverse AFM-Aufnahmen anfertigte und dabei immer gewissenhaft, schnell und unbürokratisch war. Zudem entstanden dabei nicht nur neue Eindrücke der Proben, sondern auch immer Diskussionen und Anregungen, die meine Arbeit weiterbrachten.

Für die Anfertigung der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen danke ich Herrn Dr. Mayer-Zaika.

Für die Anfertigung zahlloser Massenspektren danke ich Herrn Werner Karow.

Bei Frau Dr. Wiebke Sager möchte ich mich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Ferner möchte ich mich bei allen nicht genannten Mitgliedern des Arbeitskreises für die freundliche Unterstützung während meiner Promotion bedanken.

Der größte Dank gilt letztendlich meiner Frau Katharina. Ihr ist es zu verdanken, dass ich diese Arbeit zu einem positiven Ende bringen konnte. Sie hat mir Vertrauen und Mut gegeben in Momenten, wo alles unmöglich erschien. Ihre Liebe zu mir und die Energie, mit der sie Probleme angeht, gaben mir immer den nötigen Rückhalt, ohne den eine solche Arbeit nicht durchführbar ist.

*Ich widme diese Arbeit
in Liebe meiner Frau Katharina.*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Grundlagen	6
2.1	Cluster und Kolloide.....	6
2.1.1	Darstellung von Clustern	7
2.1.2	Eigenschaften der Cluster und Kolloide.....	9
2.1.3	Optische Eigenschaften	11
2.1.4	Elektronische Eigenschaften.....	13
2.2	Silsesquioxane	24
2.2.1	Allgemeine Eigenschaften der Oligosilsesquioxane	26
2.2.2	Nomenklatur von Silsesquioxanen	26
2.2.3	Synthese unsubstituierter Silsesquioxane.....	28
2.2.4	Synthese substituierter Silsesquioxane.....	28
2.3	Erzeugung von 2-D Strukturen.....	30
2.3.1	Langmuir-Blogett-Filme.....	31
2.3.2	Spincoating	35
2.4	Charakterisierung.....	38
2.4.1	Transmissions-Elektronenmikroskopie	38
2.4.1.1	Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops	39
2.4.2	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	41
2.4.2.1	Aufbau und Funktionsprinzip des AFM.....	41
2.4.2.2	Einfluss der Spitzen und des Cantilevers	42
2.4.2.3	Tapping-Mode	45
2.4.3	Massenspektrometrie	46
2.4.3.1	Ionisationsmethoden	46
2.4.3.2	TOF (Time of Flight, Flugzeitmassenspektrometer).....	49
3	Beschreibung der Ergebnisse	51
3.1	Erzeugung von Clustermonolagen mit Hilfe von PVP.....	51
3.1.1	Entstehung von Nanokristallen.....	55
3.2	Darstellung chemisch vernetzter Clusterlagen	56

3.2.1	Syntheseablauf bei der Darstellung von sulfo-SANPAH vernetztem Au ₅₅ -Cluster	57
3.2.2	Synthese von Silsesquioxanliganden.....	64
3.2.3	Vernetzung von Clustern mit Hilfe von Vinyl ₈ Si ₈ O ₁₂ (OH) ₂	80
3.2.4	Verknüpfung von Clustern durch (<i>p</i> -Styryldiphenylphosphan)	84
4	Zusammenfassung und Ausblick	88
5	Experimenteller Teil	91
	Darstellung von Au ₅₅ -Monolagen auf PVP.....	91
	Darstellung von sulfo-SANPAH-vernetztem Au ₅₅ -Cluster.....	91
	Darstellung von Octavinylsilsesquioxan	92
	Darstellung von (vinyl) ₈ Si ₈ O ₁₁ (OH) ₂	92
	Darstellung von (vinyl) ₈ Si ₉ O ₁₃ (OH)(C ₃ H ₆ NH ₂).....	93
	Darstellung von (i-butyl) ₇ Si ₈ O ₁₂ (C ₃ H ₆ NHCOC ₃ H ₆ SH)	93
	Darstellung von (vinyl) ₈ Si ₉ O ₁₃ (OH)(C ₃ H ₆ NHCOC ₃ H ₆ SH)	94
	Darstellung von (vinyl) ₈ Si ₈ O ₁₁ (OH) ₂ -vernetztem Au ₅₅ -Cluster.....	94
	Darstellung von <i>p</i> -Styryldiphenylphosphan-vernetztem Au ₅₅ -Cluster.....	94
	Anhang.....	96
	Chemikalienliste	96
	Liste der verwendeten Substrate und Geräte	97
	Symbole und Abkürzungen	99
	Literaturverzeichnis	103
	Lebenslauf	108

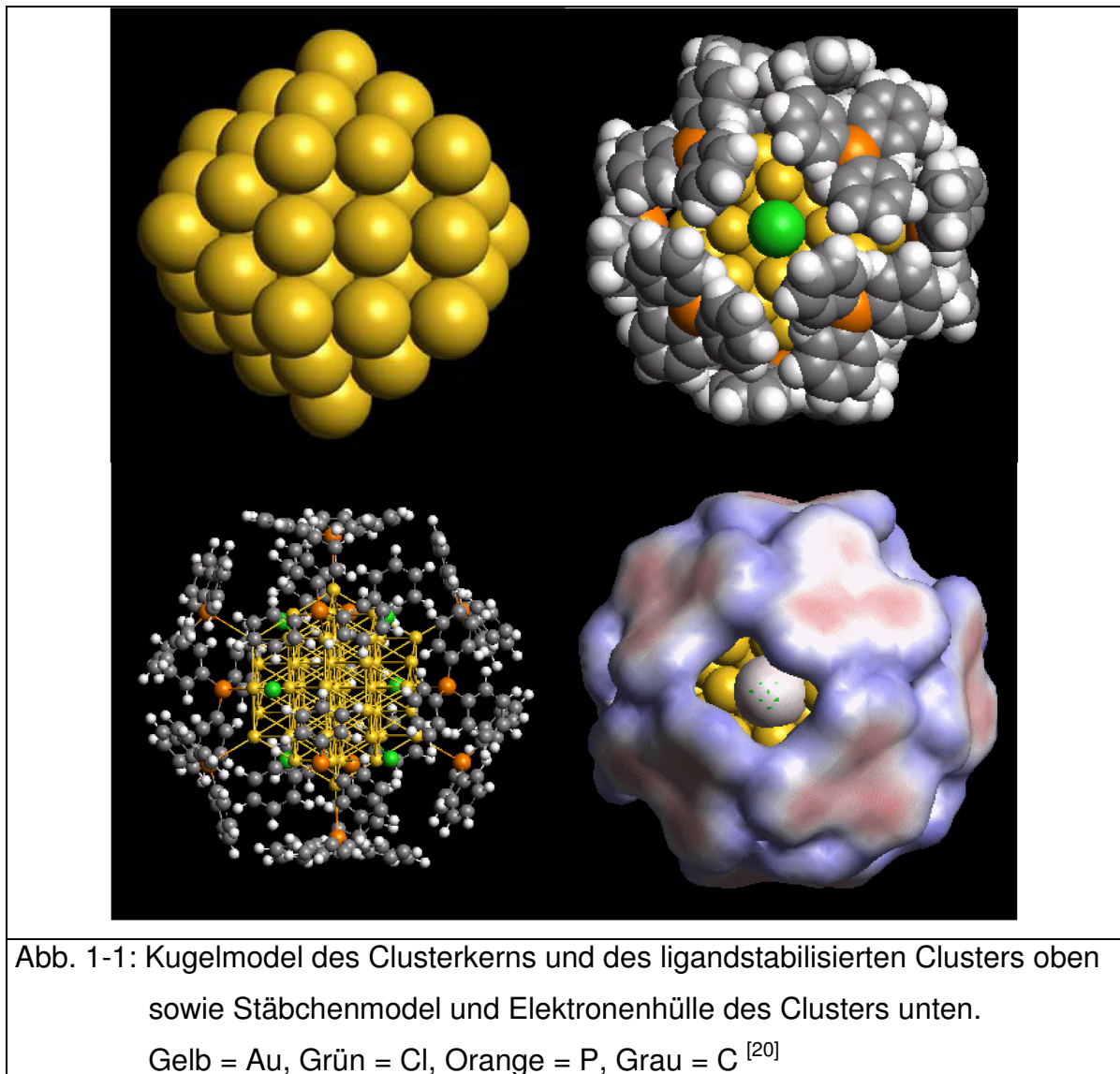
1 Einleitung und Aufgabenstellung

Nanotechnologie beschäftigt sich laut einer umfassenden Definition mit funktionellen Systemen, die auf der Verwendung von Einheiten mit spezifischen, größenabhängigen Eigenschaften der einzelnen Einheiten oder von diesen Einheiten aufgebauten Systemen basieren.^[1]

Die Einnahme einer bedeutenden Schlüsselstellung auf dem Gebiet der Nanotechnologie wird dem $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster zugesprochen. Seit seiner Entdeckung 1981 steht dieser Goldcluster im Mittelpunkt vieler Forschungsarbeiten.

In den letzten 23 Jahren sind sowohl der Aufbau ^[2] des Clusters als auch seine elektronischen ^[2-9] und physiologischen Eigenschaften ^[11] sowie dessen Wechselwirkung mit anderen Molekülen ^[11-14] untersucht worden.

Der Aufbau des Clusters wurde dabei unter anderem mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie aufgeklärt. Dabei zeigten die Goldatome im Clusterkern eine veränderte Verschiebung gegenüber den Goldatomen der äußeren Schale. Anhand der Feinstruktur ist es möglich, Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Koordinationen der Goldatome zu ziehen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die 13 Atome im Inneren des Clusters eine Verschiebung, die der des Bulk-Goldes am ähnlichsten ist, besitzen. Weitere 12 Atome lassen sich an Phosphan-Liganden und 6 Atome an Chlor-Liganden gebunden durch ihre Verschiebung zuordnen. Die verbliebenen 24 Goldatome werden als ligandfreie Oberflächenatome charakterisiert.^[16] Die elektronische Strukturaufklärung erfolgte zunächst durch impedanzspektroskopische Untersuchungen an Goldcluster-Presslingen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse ließen den Schluss zu, dass zwei Elektronen eine Art „Clustervalenzorbital“ besetzen. Diese bilden eine Art Abgrenzung zwischen Metall und Molekül und werden daher „letzte, metallische“ Elektronen genannt. Sie sind an den elektronischen Eigenschaften des Clusters und seiner Bezeichnung als „letztes Metall“ somit maßgeblich beteiligt.^[17-19]



Auch die Ordnung der Cluster zu drei-, zwei- und eindimensionalen Systemen war und ist Inhalt der Forschung.^[9,21-28] Trotz dieser intensiven Forschungstätigkeit gibt es bis heute nur eine Spezies von Au₅₅-Clustern, die industriell genutzt wird und zwar als Nanogold®, das zur Markierung von Biomolekülen in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) verwendet wird. Hier ermöglicht die große Masse des Goldes, welches selektiv mit den Biomolekülen verknüpft ist, einen guten Kontrast zum umgebenden organischen Material, das hauptsächlich aus Kohlenstoff besteht. Die reinen Biomoleküle wären im TEM nicht auffindbar, da kein Massenkонтast zum umgebenden Trägermaterial, das aus einem Kohlenstofffilm besteht, entsteht.

Die zwei- und eindimensionale Anordnung ist aber gerade in Hinblick auf die Nutzung im Bereich der Mikro- bzw. Nanoelektronik von besonderer Bedeutung. Ohne eine solche Anordnung der Cluster ist deren Kontaktierung nicht möglich. Somit wäre auch die Nutzung der Cluster als Speicher und Rechenbaustein in zukünftigen Computern nur eine Wunschvorstellung. Nach dem Mooreschen Gesetz ist zu erwarten, dass sich die Anzahl an Bauelementen in integrierten Schaltkreisen etwa alle 18 Monate verdoppelt. Schon heute sind die Grenzen herkömmlicher lithographischer Techniken mit einer aktuellen Strukturgröße von 96 nm erreicht und der Einsatz neuer Nanotechnologien wird zwingend notwendig.

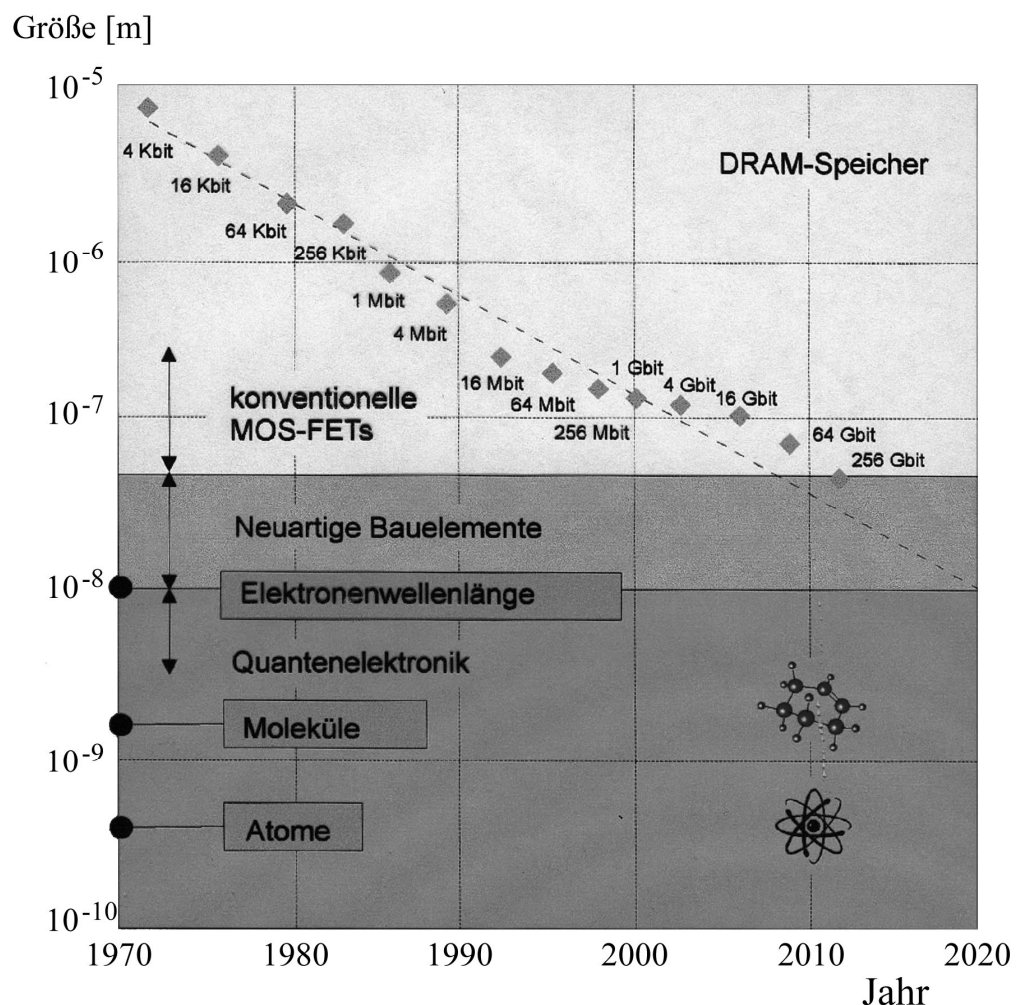


Abb. 1-2: Zeitlicher Verlauf der Miniaturisierung von Strukturen bei der Herstellung von DRAM-Speichern

Die bisher beschrittenen Wege zur Erzeugung von geordneten Clusterarrangements sind sehr vielfältig. So wurden die verschiedensten

physikalischen Verfahren angewendet, um geschlossene Monolagen zu erzeugen. Hier sind vor allem Langmuir-Blodgett Techniken sowie Spincoating zum Anordnen von bereits synthetisierten Nanopartikeln zu nennen. Zudem sind verschiedene Polymere und Vernetzer zugesetzt worden, um die erhaltenen Lagen zu stabilisieren. Es wurden neue Syntheserouten begangen, um Nanopartikel direkt an den vorgegeben Plätzen zu synthetisieren. Hierzu wurden Oberflächen mit lithographischen und prägenden Prozessen vorstrukturiert. Bisher wurde jedoch noch nie der Versuch unternommen, die Ligandhülle des Clusters speziell für die Anordnung und Vernetzung zu verändern. Dies ist umso verwunderlicher, wenn man bedenkt, dass Ligandenaustauschreaktionen am Goldcluster schon lange bekannt sind. In der vorliegenden Arbeit wurde daher zum ersten Mal die Veränderung der Ligandhülle des Clusters speziell für die Anordnung und Vernetzung angegangen, was die Synthese und den erstmaligen Einsatz von polymerisierbaren Liganden erfordert.

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Eigenschaften von Clustern und Kolloiden näher betrachtet. Ein spezielles Augenmerk wird dabei auf die QSE-Effekte des Goldclusters gelegt. Im Anschluss wird die Gruppe der Silsesquioxane vorgestellt, die in dieser Arbeit die wichtigsten neuen polymerisierbaren Liganden darstellen. Die beschriebene wichtige Darstellung von 2-D Strukturen schließt sich hieran an. Zunächst wird dabei ein Überblick über die gängigen lithographischen Verfahren gegeben, um einerseits das derzeit Machbare zu beschreiben und die aktuellen Probleme darzustellen. Andererseits werden diese Verfahren aber weiterhin benötigt werden, um Nanopartikel zu kontaktieren. Somit ist auch von dieser Seite ein großes Interesse vorhanden, inwieweit eine Unterstützung durch den Einsatz dieser Techniken möglich ist. Die Grundlagen werden durch die Charakterisierungsmöglichkeiten abgeschlossen, die genau wie die Erzeugung von Nanostrukturen eine große Herausforderung darstellen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit gliedern sich in 4 Abschnitte. Zunächst wird die Optimierung eines bekannten Verfahrens zur Bildung von 2-D Clusterlagen beschrieben. Daraufhin folgt der Einsatz eines, in der Biologie häufig verwendeten, Crosslinkers zur erstmaligen Vernetzung des Cluster mittels seiner Liganden. Die Synthese von polymerisierbaren Silsesquioxanen, so wie deren Einsatz als „ideale“ Liganden zur Darstellung vernetzter Schichten bildet den 3.

Abschnitt. Gefolgt wird dieser vom Abschnitt über die Verknüpfung von Goldclustern durch *p*-Styryl-diphenylphosphan.

Die vorliegende Arbeit wird durch eine Zusammenfassung mit Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten in diesem Bereich abgeschlossen.

2 Grundlagen

2.1 Cluster und Kolloide

Unter Clustern versteht man einen Verband von mindestens drei Metallatomen, von denen jedes mit mindestens zwei anderen Atomen derselben Gruppe mittels einer chemischen Bindung verknüpft ist.^[29] Der Begriff des Kolloids wurde 1861 von T. Graham geprägt, womit er sogenannte „Pseudolösungen“ beschrieb, die ein heterogenes System von Partikeln in einem Medium darstellen. Der Größenbereich, der von Kolloiden abgedeckt wird, konnte von ihm auf 1 nm bis 1 µm eingegrenzt werden. Die langsame Diffusion der Partikel zeigt, dass die Partikel relativ groß sein müssen, was die untere Grenze von 1 nm beschreibt. Da Kolloide im Schwerfeld der Erde nicht zur Sedimentation neigen, ergibt sich hieraus die Obergrenze von ca. 1 µm. Ob man von einem Cluster oder Kolloid spricht, hängt im Allgemeinen von der Größe der Partikel ab. Nach einer groben Einteilung sind Cluster kleiner und Kolloide größer als 10 nm. Genauer wird die Einteilung bei Betrachtung der Stabilisierung der kleinen Teilchen. Diese ist in jedem Fall notwendig, um eine Größeneinstellung bei der Synthese vornehmen zu können und vor allem um eine Koaleszenz der Teilchen im Medium zu verhindern. Zur Stabilisierung können verschiedene Aspekte genutzt werden. In Lösung ist die Ladungsstabilisierung wie auch die sterische Stabilisierung möglich. Zudem können die Teilchen durch physikalische Adsorption oder eine chemische Bindung in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden. Im Falle der Cluster erfolgt diese Stabilisierung im Gegensatz zu den Kolloiden eher in molekularer Dimension. Demzufolge ist es bei Kolloiden in der Regel nicht möglich, eine exakte Molmasse oder die Anzahl der adsorbierten Liganden zu bestimmen. Auch spielt die bei der Darstellung erhaltene Größenverteilung eine Rolle. Cluster weisen meistens eine viel geringere Polydispersität auf.^[30,31]

2.1.1 Darstellung von Clustern

Man unterscheidet zwischen zwei verschiedenen Arten von Clustern. Zum einen wurden die sogenannten „nackten“, d.h. ligandfreien Cluster und zum anderen solche, die durch eine Ligandhülle geschützt sind (chemisch stabilisierte Cluster), erforscht.^[32] Mit Hilfe der Molekularstrahl- oder Matrix-Technik ist es möglich, in sehr kleinen Mengen ligandfreie Cluster zu erzeugen. Auch die Laserablation stellt heute ein weit verbreitetes Verfahren zur physikalischen Darstellung von Nanopartikeln dar.^[33,34] Da diese ligandfreien Cluster freie äußere Valenzen besitzen, sind sie sehr reaktiv und lassen sich nur schwer in einer einheitlichen Größe und vor allem in großer Menge (Grammmaßstab) darstellen. Aufgrund der Tatsache, dass die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Cluster maßgeblich von der Größe abhängen, ist jedoch eine einheitliche Größenverteilung für etliche Untersuchungen und Anwendungen erforderlich. Weil ligandstabilisierte Cluster viel leichter auch in großen Mengen zugänglich sind, werden diese meistens für Forschungszwecke verwendet. Dabei bleibt jedoch zu berücksichtigen, dass die Eigenschaften der Cluster, vor allem bei kleinen Clustern, von der Ligandhülle erheblich mitbeeinflusst werden.^[35]

Besonders stabile Cluster weisen eine Art „magische Zahl“ von Atomen auf. Magische Zahlen ergeben sich, wenn bei kubisch oder hexagonal dichtester Packung der Atome eine abgeschlossene äußere Geometrie erreicht wird. Es ergeben sich daher als magische Zahlen 13, 55, 147..., oder allgemein $10n^2 + 2$ Atome in der n-ten Schale. Diese Cluster werden auch „full-shell-cluster“ genannt, da sie eine abgeschlossene äußere Geometrie und somit eine möglichst geringe Zahl an freien Valenzen besitzen.^[36] Ein interessantes Beispiel dafür ist der durch Liganden stabilisierte $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster, der von G. Schmid 1981^[37] synthetisiert wurde und in dieser Arbeit untersucht wird.

Die Darstellung von ligandstabilisierten Clustern erfolgt in der Regel aus einer Metallsalzlösung. Dabei werden die Metallionen in Anwesenheit der Liganden reduziert. Durch die Liganden wird zum einen das Wachstum der Teilchen, zum anderen das Aggregieren dieser auf der gewünschten Stufe gestoppt, so dass sich nicht größere Einheiten bis hin zum „Bulk“ bilden. Es beruht bis heute rein auf empirischen Kenntnissen, welche Liganden bei welcher Anzahl von Atomen die

Aggregation und das Wachstum stoppen. Bei kleinen Einheiten bilden sich mitunter „full-shell-cluster“. Bei größeren Verbänden entstehen in der Regel Kolloide. Es ist nicht vorhersagbar, ob sich bei einem Versuch eine kleine definierte Einheit oder ein großer Atomverband ausbildet. Für die Darstellung des $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clusters hat sich Diboran als geeignetes Reduktionsmittel herausgestellt. In anderen Fällen finden auch Reduktionsmittel wie Hydrazin, Hydroxylammoniumchlorid, Citrat, Kohlenmonoxid, Ethanol, Methanol oder Wasserstoff Anwendung.^[38] In ganz exotischen Fällen werden sogar Pilzsornten zur Reduktion von Goldsalzen eingesetzt.^[39] Ein anderes Verfahren, das heute immer mehr Anwendung findet, ist die Reduktion einer Metallsalzlösung in Anwesenheit von Tensiden und die anschließende Stabilisierung der gebildeten Metallcluster durch speziell erforderliche Liganden. Diese Methode besitzt den Vorteil, dass die Tenside mit der Metallsalzlösung in einem Öl eine Mikroemulsion ausbilden. Gleiches geschieht mit einer wässrigen Lösung des Reduktionsmittels. Werden beide Mikroemulsionen miteinander vereinigt, so findet die Reduktion des Metallsalzes mit konstanter Geschwindigkeit statt, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Austauschgeschwindigkeit zwischen zwei Mikroemulsionstropfen gegeben ist. Es ist somit möglich, durch die richtige Wahl von Parametern die Form und Größe der Nanopartikel vorzugeben. Es kommen dabei folgende Parameter in Betracht: Das Konzentrationsverhältnis von Metallsalz zu Öl, das Konzentrationsverhältnis von Metallsalz zu Wasser, das Konzentrationsverhältnis von Metallsalz zu Reduktionsmittel, die Temperatur und die Art des Reduktionsmittels sowie ganz entscheidend die Art des Öls. Alle diese Parameter bestimmen maßgeblich durch die Veränderung der Solvation und damit des Raumbedarfes des hydrophilen- bzw. hydrophoben Endes des Tensides die Größe und Form der Mikroemulsionstropfen und damit die Austauschgeschwindigkeit zwischen diesen. Die so erhaltenen Nanopartikel müssen aber in den meisten Fällen anschließend noch durch Liganden stabilisiert werden, was einen weiteren schwierigen Schritt darstellt, da sich hier leicht die Form der Partikel noch verändern bzw. es zu Aggregation der Partikel untereinander bis hin zum Bulkmetall kommen kann. Auch sind die entstehenden Nanopartikel gegenüber Oxidation sehr empfindlich, da eine effektive Abschirmung durch stark gebundene Liganden nicht vorliegt, was bei Edelmetallen aber zu vernachlässigen ist.

2.1.2 Eigenschaften der Cluster und Kolloide

Einige der wichtigsten Fragen, die sich bei der Darstellung von Clustern stellen, sind die folgenden:

- Bis zu welcher Anzahl von Atomen zeigt der Cluster molekulare Eigenschaften?
- Ab welcher Anzahl von Atomen liegt das physikalische und chemische Verhalten des Bulkmaterials vor?
- Was geschieht zwischen diesen beiden Extremen?

Es konnte gezeigt werden, dass der Übergang fließend ist und es keine bestimmte Grenze in der Anzahl der Atome gibt, an der sich alle physikalischen und chemischen Eigenschaften gleichzeitig sprunghaft ändern. Es ist hingegen so, dass unterschiedliche Eigenschaften wie z.B. Wärmeleitung, elektrische Leitfähigkeit, Suszeptibilität, sowie magnetische Eigenschaften sich bei unterschiedlicher Größe der Partikel dem Verhalten des Bulkmaterials annähern, wobei der Übergang - abhängig von der Größe bei einer bestimmten Eigenschaft - sprunghaft wie bei einem Phasenübergang erster Ordnung erfolgen kann.

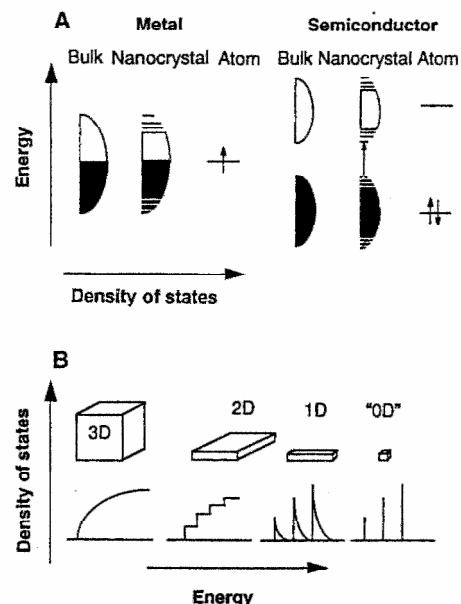


Abb. 2-1: (A) Schematische Illustration der Zustandsdichte in Metallen und Halbleitern. (B) Änderung der Zustandsdichte der Elektronen bei Verminderung der Dimensionalität^[40]

Der Bereich zwischen den molekularen Eigenschaften und dem Verhalten des Bulkmaterials ist gekennzeichnet durch sogenannte „quantum size effects“ (QSE). Das heißt, dass sich die physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Größe ändern.^[41]

Bei kleinen Metallteilchen mit einer Größe von 1-4 nm tritt durch den SIMIT (Size Induced Metal Insulator Transition) genannten Effekt ein besonderes größenabhängiges Eigenschaftsverhalten auf. Beim SIMIT-Effekt handelt es sich um den größeninduzierten Übergang vom Metall zum Isolator aufgrund der Abnahme der elektronischen Zustandsdichte durch Verringerung der Dimension des Festkörpers, da die Elektronen sich nicht mehr in einem quasidelokalisierten dreidimensionalen Zustand befinden, sondern in einem zuletzt „nulldimensionalen“ Raum eingesperrt sind (s. Abb. 2-1).^[42]

Magnetische QSE sind Grundlage der aktuellen Forschung auf dem Gebiet der Spintronics. Dieses Forschungsgebiet stellt die Zukunft im Bereich der Mikroprozessortechnik dar. Hier wird nicht nur die Ladung eines Elektrons zur Informationsspeicherung bzw. Verarbeitung genutzt, sondern gleichzeitig der Spin des Elektrons als weitere Informationsquelle genutzt. Daher werden in einem kurzen Exkurs zwei dieser QSE erläutert.

Ein viel untersuchter Quantisierungseffekt ist z.B. der sich entwickelnde Magnetismus mit zunehmender Größe eines Metallteilchens. Bei sehr kleinen Metallteilchen konnte als Quantisierungseffekt der Superparamagnetismus entdeckt werden. Die magnetischen Eigenschaften von gekörnten ferromagnetischen Festkörpern sind abhängig von der Korngröße. Bei Verkleinerung der Korngröße nimmt die Anzahl der magnetischen Bezirke (Weißsche Bezirke) pro Korn ab. Unterhalb einer kritischen Größe wird es energetisch ungünstig, mehrere dieser Bereiche auszubilden – es existiert also nur noch ein Weißscher Bezirk pro Korn, d.h. alle atomaren magnetischen Momente eines Korns sind parallel zueinander angeordnet. Unterhalb einer weiteren kritischen Größe ist bei endlichen Temperaturen eine stabile Ausrichtung des magnetischen Gesamtmoments nicht mehr möglich, da die zur Ummagnetisierung benötigte Energie kleiner als die thermische Energie wird. Der Festkörper verhält sich nun als Ganzes paramagnetisch mit der Besonderheit, dass nicht die magnetischen Momente einzeln, sondern in Blöcken auf externe

Magnetfelder reagieren. Diese besondere Form des Paramagnetismus wird als Superparamagnetismus bezeichnet.

Ein weiterer Quantisierungseffekt ist der GMR-Effekt (engl. Giant Magneto Resistance, dt. „Riesen-Magnetwiderstand“), der in dünnen Filmstrukturen aus abwechselnd ferromagnetischen und nichtmagnetischen Schichten beobachtet wird. Der GMR-Effekt zeigt sich in einem signifikanten Anstieg des Widerstands der Struktur, wenn zwei ferromagnetische Ebenen Elektronen mit gegenläufigem Spin enthalten (im Gegensatz zu einem niedrigeren Widerstand, wenn die beiden Ebenen Elektronen mit parallelem Spin enthalten). Der Effekt wurde zuerst 1988 von Peter Grünberg vom Forschungszentrum Jülich und Albert Fert der Universität Paris-Sud unabhängig voneinander entdeckt. Die Möglichkeiten, den Effekt in einem Sensor für ein magnetisches Feld einzusetzen (und damit als einen neuen Typ von Lesekopf in einer Computerfestplatte), wurden durch ein IBM-Forschungsteam umgesetzt. Stuart Parkin replizierte den Effekt mit polykristallinen Schichten. IBM stellte im Dezember 1997 das erste kommerzielle Laufwerk her, das auf dem GMR-Effekt beruht. Derzeitig konzentriert sich die Forschung auf den Einsatz von mehrschichtigen Nanodrähten, die eine größere Empfindlichkeit als die gegenwärtig genutzten Filme bieten.^[43]

2.1.3 Optische Eigenschaften

Gegenstand zahlreicher Untersuchungen ist der Zusammenhang zwischen der Farbe und der Größe eines Teilchens, der schon von Faraday postuliert wurde. Es ist bekannt, dass Goldkolloide mit einer Größe von ca. 20 nm - dispergiert in Wasser - ein Absorptionsmaximum im UV/Vis Spektrum bei einer Wellenlänge von 520 nm besitzen und dem menschlichen Auge in der Komplementärfarbe rot erscheinen.^[44] Im Gegensatz zu Clustern, bei denen aufgrund von fehlenden freien Elektronen auf der Oberfläche der Partikel meist nur eine Einelektronenanregung innerhalb diskreter Energieniveaus zu beobachten ist, handelt es sich bei Kolloiden um die Anregung der Valenzelektronenhülle, die diese Farbigkeit der Dispersion hervorruft. Die dabei erzeugte Schwingung der Valenzelektronenhülle wird als Plasmonenresonanz bezeichnet. Im

Absorptionsspektrum ist eine Abhängigkeit der Breite der Resonanz vom Radius R des Kolloides in Form von $1/R$ zu erkennen.^[44] Die Breite der Resonanz wird deutlicher durch die Größenverteilung der Kolloide als durch ihren Radius bestimmt.

Mit abnehmendem Radius sollte sich die Absorption zu kleineren Wellenlängen hin verschieben. Im Bereich der Cluster sollten nur noch diskrete Banden von Elektronenübergängen im UV-Bereich zu erkennen sein. Auch der Au_{55} -Cluster zeigt erst im nahen UV-Bereich eine Absorptionskante. Diese lässt sich auf die zwei Elektronen, die sich in einem HOMO-ähnlichen Orbital befinden, zurückführen. Bei derart kleinen Clustern gibt es kein freies Elektronengas und somit auch keine Plasmonenresonanz mehr.

Allgemein beobachtet man bei sehr kleinen Teilchen das Vorhandensein von diskreten Molekülorbitalen und somit eine Anregung von Elektronen vom HOMO ins LUMO. Werden die Teilchenverbände größer, so verbinden sich die Atomorbitale zu Bändern und es kommt zu einer Plasmonenresonanz, deren Energie von der Anregungsmoden abhängt. Mit zunehmender Teilchengröße wird die Anregung höherer Moden möglich. Dabei geht das System von einer Dipol- über Quadrupol- zu Octopol- und höheren Anregungen über. Die notwendige Anregungsenergie wird dabei immer geringer und das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu höheren Wellenlängen.^[45]

Mit Hilfe der klassischen Mie-Theorie ist es möglich, die Plasmonenresonanz von großen Clustern zu beschreiben und Absorptionsspektren zu berechnen. Die Mie-Theorie setzt dabei theoretische Absorptionsspektren von verdünnten Lösungen sphärischer Partikel in Beziehung zu ihrer Größe und ihren relativen dielektrischen Eigenschaften, verglichen mit dem umgebenden Material. Das hat zur Folge, dass auch die dielektrischen Eigenschaften der Umgebung eine Veränderung des Absorptionsmaximums herbeiführen können. Zudem bleibt zu berücksichtigen, dass nicht nur die Partikelgröße, sondern auch die Form und der Kontakt untereinander das Aussehen des Absorptionsspektrums wesentlich beeinflussen können.^[44,45]

2.1.4 Elektronische Eigenschaften

Eine weitere wichtige Eigenschaft, die sich mit der Größe der Teilchen verändert, findet sich im Bereich der elektronischen Eigenschaften. Durch die im Vergleich zum Bulk veränderte elektronische Zustandsdichte (siehe 2.1.2) kann es bei kleinen Clustern wie $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ schon bei Zimmertemperatur zum Auftreten von QSE kommen. Der Goldcluster stellt mit einem Kerndurchmesser von 1,4 nm, was der Schwingungswellenlänge eines Elektrons im Grundzustand entspricht, demzufolge einen Quantenpunkt da. Die Ligandhülle aus Triphenylphosphan schützt den Cluster vor Koagulation und verleiht ihm eine Größe von 2,1 nm. Zusätzlich stellt sie einen Tunnelwiderstand für den Strom da. Bringt man den Cluster zwischen zwei Elektroden, so muss eine distanzabhängige Aktivierungsenergie aufgebracht werden, um Elektronen auf bzw. von dem Cluster zu übertragen. Dieser Prozess ist unter dem Begriff Single Elektron Tunneling (SET) bekannt. In Abb 2-2 wird er schematisch dargestellt.

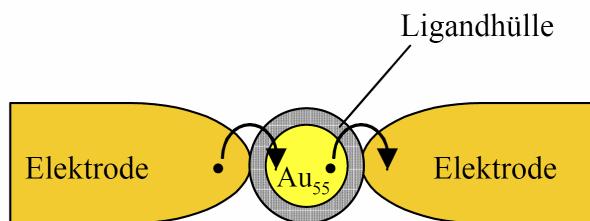


Abb. 2-2: Schematische Darstellung des Goldclusters zwischen zwei Elektroden und die Bewegungsmöglichkeit eines Elektrons in diesem System beim SET.^[46]

Der SET-Effekt führt zu einer Ladungserhöhung (Verminderung) auf dem Cluster von e , wodurch sich seine elektrostatische Energie E_C um den Betrag

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \quad (2-1)$$

ändert. C stellt die Kapazität des Clusters dar. Damit die thermische Energie der Atomschwingungen E_T , die zu Schwankungen der Kondensatorladung führen

kann, nicht das Messergebnis überlagert, muss die elektrostatische Energie größer sein als E_T . Für E_T gilt somit, dass

$$E_T = k_B T . \quad (2-2)$$

Somit muss zur Beobachtung von SET-Effekten die folgende Ungleichung

$$\frac{e^2}{2C} \gg k_B T \quad (2-3)$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}, k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

erfüllt sein. Daraus ergibt sich, dass bei hohen Temperaturen (Raumtemperatur) die Kapazität der Messanordnung klein gewählt werden muss. Die Kapazität C ergibt sich aus

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{d} \quad (2-4)$$

Aufgrund der Tatsache, dass die Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und der Elektrodenabstand d gegeben sind, muss zwangsläufig die Fläche A des Clusters möglichst klein sein. Für den Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ergibt sich gemäß dieser Gleichung bei $\epsilon = 6$ eine Kapazität von ca. $4 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, so dass bereits bei Raumtemperatur SET-Effekte beobachtet werden können.^[47]

Die erzeugte Ladung des Clusters verursacht eine Spannung U , die sich nach folgender Gleichung berechnen lässt:

$$U = e / C \quad (2-5)$$

Diese Spannung erzeugt einen Tunnelstrom I mit

$$I = U / R_T . \quad (2-6)$$

R_T stellt dabei den Tunnelwiderstand dar. Die Lebensdauer τ der Ladung ergibt sich damit aus

$$\tau = R_T C . \quad (2-7)$$

Die Lebensdauer drückt sich in einer Energieunschärfe der elektronischen Zustände δE aus, wobei

$$\delta E = \frac{h}{\tau} = \frac{h}{R_T C} \quad . \quad (2-8)$$

Nur wenn die elektrostatische Energie deutlich größer ist als die Energieunschärfe, können spontane Tunnelprozesse ausgeschlossen werden. Daraus ergibt sich das

$$E_C = e^2 / 2 C \gg \delta E \quad . \quad (2-9)$$

Durch Einführen des Quanten-Hall-Widerstandes R_{QH} ($R_{QH} = h / e^2 = 25,8 \text{ k}\Omega$) erhält man aus Gleichung (2-9)

$$\frac{h}{2CR_{QH}} \gg \frac{h}{CR_T} \quad (2-10)$$

und somit

$$R_T \gg R_{QH} \quad . \quad (2-11)$$

Gleichung 2-11 gibt die zweite Bedingung zur Beobachtung von SET-Effekten wieder.^[47,48-51]

Um Gleichung 2-3 zu erfüllen, ist es neben der Verkleinerung des Nanopartikels auch möglich, die Temperatur bei der Messung zu erniedrigen und somit das Auftreten der Quanteneffekte hervor zu rufen. Am Beispiel eines 17 nm großen Palladiumkolloids konnte diese Überlegung nachvollzogen und bewiesen werden. Die gemessenen Kurven sind in Abb. 2-3 dargestellt.

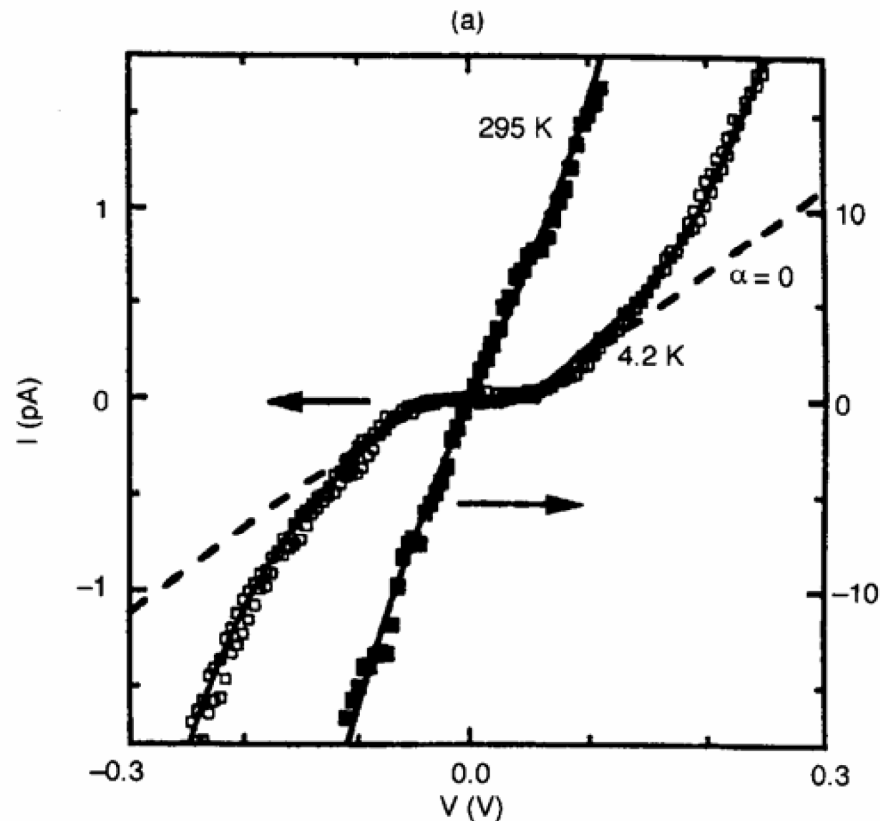


Abb. 2-3: Strom-Spannungs Charakteristik eines 17 nm großen Pd-Partikels bei 295 K und 4,2 K ^[52]

Bei einer Temperatur von 295 K ist ein linearer Anstieg des Stromes mit der Spannung zu erkennen, was das Ohm'sche Verhalten widerspiegelt. Wird die Temperatur auf 4 K erniedrigt, so ändert sich dieses Verhalten drastisch und es wird ein Plateau im Bereich von -100 bis +100 mV erkennbar. Bei so niedrigen Temperaturen ist die Energieunschärfe so gering, dass es nicht zum spontanen Tunneln einzelner Elektronen mehr kommen kann. Zudem wird im Bereich des Spannungsplateaus die benötigte Coulomb-Energie nicht aufgebracht, um einen Elektronentransport zu ermöglichen.

Ein Goldcluster erfüllt wie beschrieben die Bedingungen für Quanteneigenschaften bei Raumtemperatur. Für die Coulomb-Energie berechnet sich nach Gleichung 2-1 ein Wert von $E_C = 200$ meV. Im Experiment wurde ein Wert von 300 meV ermittelt. ^[53]

Da die Ligandhülle des Goldclusteres den Ladungstransport nicht nur auf den Cluster sondern auch aus dem Cluster behindert, kann dieser als Elektronenfalle (Elektron Confinement) beschrieben werden. Wird der Goldcluster zwischen zwei

Metallelektroden wie in Abb. 2-2 gezeigt fixiert, so wird durch das Aufbringen einer Ladungsenergie von $e^2/2C$ in Form einer angelegten Spannung der Transport eines zusätzlichen Elektrons durch die Ligandhülle ermöglicht. Wird hingegen die angelegte Spannung zu klein gewählt, so können die repulsiven Kräfte nicht kompensiert werden und der Stromtransport wird demnach blockiert. In dem Fall spricht man von einer „Coulomb-Blockade“.^[54]

Kein Tunnelprozess ist somit erlaubt, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$E < \frac{e^2}{2C} \quad (2-12)$$

oder

$$U < \frac{E}{e} = \frac{e}{2C} \quad (2-13)$$

Anhand der nachfolgenden Abb. 2-4 wird der Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie eines Systems mit und ohne Coulomb-Blockade verdeutlicht.

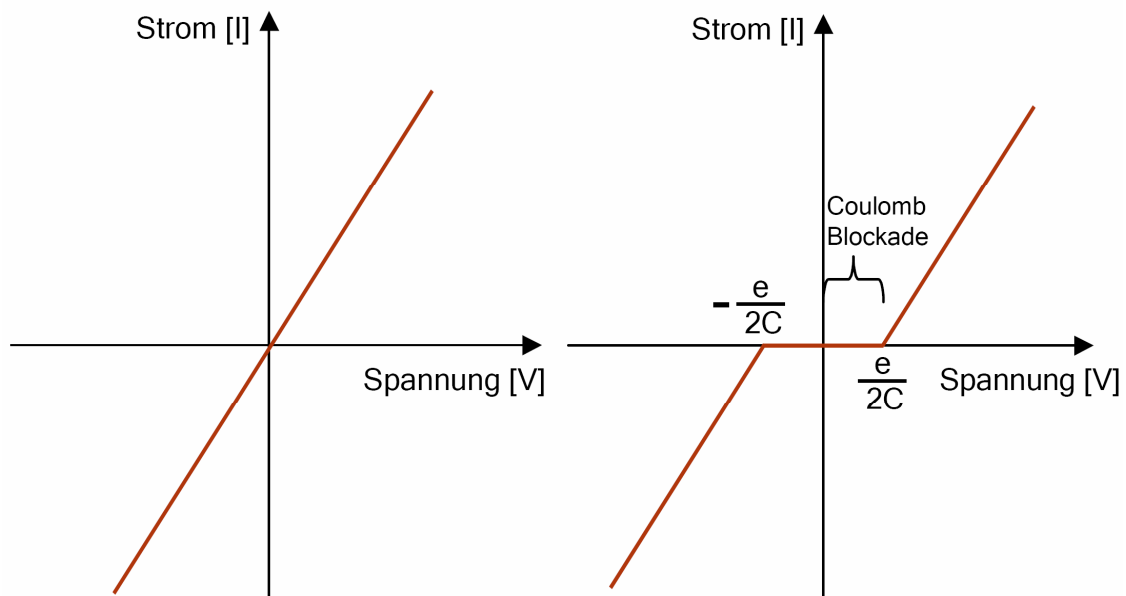


Abb. 2-4: Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien mit Ohmschem Verhalten (links) und mit einer Coulomb-Blockade (rechts).^[20]

Bei Systemen ohne Coulomb-Blockade ist ein linearer Anstieg der Strom-Spannungskennlinie zu verzeichnen, wie ihn große Teilchen bei hohen Temperaturen zeigen. Dieses Verhalten folgt dem Ohmschen Gesetz. In Systemen mit Coulomb-Blockade - wie dem bereits gezeigten Palladiumkolloid bei tiefen Temperaturen - ist solange kein Stromfluss festzustellen, bis die Spannung den Wert von $e/2C$ erreicht hat. Erst ab diesem Zeitpunkt ist die Ladungsenergie kompensiert und die Elektronen können von einer Elektrode auf den Metallkern und weiter zur anderen Elektrode fließen.

Die Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur konnte für den Au_{55} -Cluster experimentell beobachtet werden.^[55] Der Versuchsaufbau und das Messergebnis sind in Abb. 2-5 dargestellt.

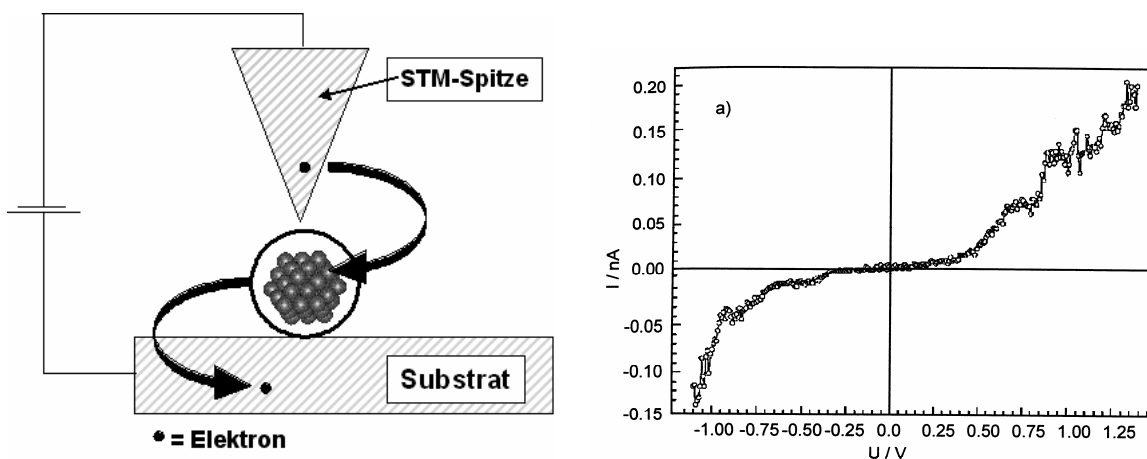


Abb. 2-5: Schematische Darstellung des Experimentes zur Messung der Strom-Spannungskennlinie eines einzelnen Clusters^[20] und gemessene Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ bei 298 K^[59]

Der Goldcluster wurde für dieses Experiment auf einem leitfähigen Substrat aufgebracht und mittels einer STM-Spitze kontaktiert.

STM-Messungen bei 7 K haben eine Darstellung der Feinstruktur des Goldclusters ermöglicht.^[56] Durch die Auftragung der differentiellen Strom-Spannungs-Kennlinie (dI/dV) gegen die angelegte Spannung werden Leitfähigkeitssignale sichtbar, die einzelnen Energieniveaus im Goldcluster entsprechen (Abb. 2-6).

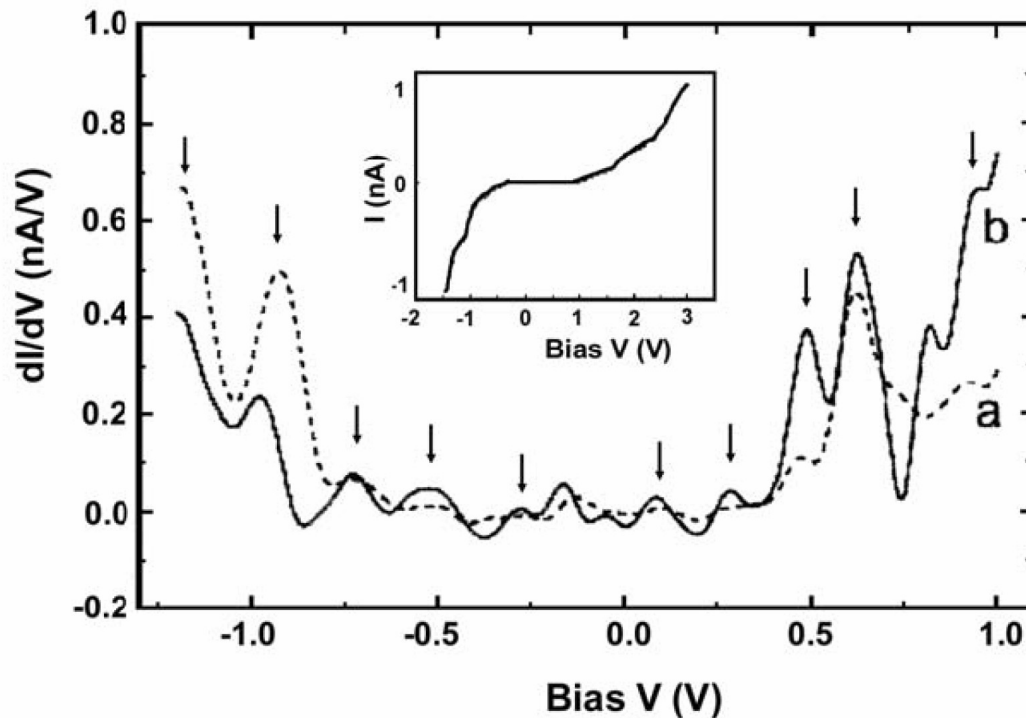


Abb. 2-6: STM Messung bei 7 K der Feinstruktur des Goldclusters (Inlet) und differentielle Darstellung der Messungen auf der Ligandhülle (a) und über einem freien Teil des Clusters (b) ^[57]

Sobald sich ein Elektron auf dem Goldcluster befindet, erhöht sich die Ladungsdichte um den Faktor $e/2C$. Eine weitere Erhöhung der Spannung führt zur Ausbildung neuer Tunnelkanäle im System, die von zusätzlichen Elektronen genutzt werden können. Einem weiteren Elektron ist es allerdings erst dann möglich, am Stromtransport teilzunehmen, wenn die Ladungsenergie komplett kompensiert ist. Daraus resultiert ein stufenförmiger Anstieg der $I(U)$ Kennlinie. Abb. 2-7 zeigt eine schematische Darstellung der Entstehung und eine experimentell ermittelte „Coulomb Staircase“. ^[58]

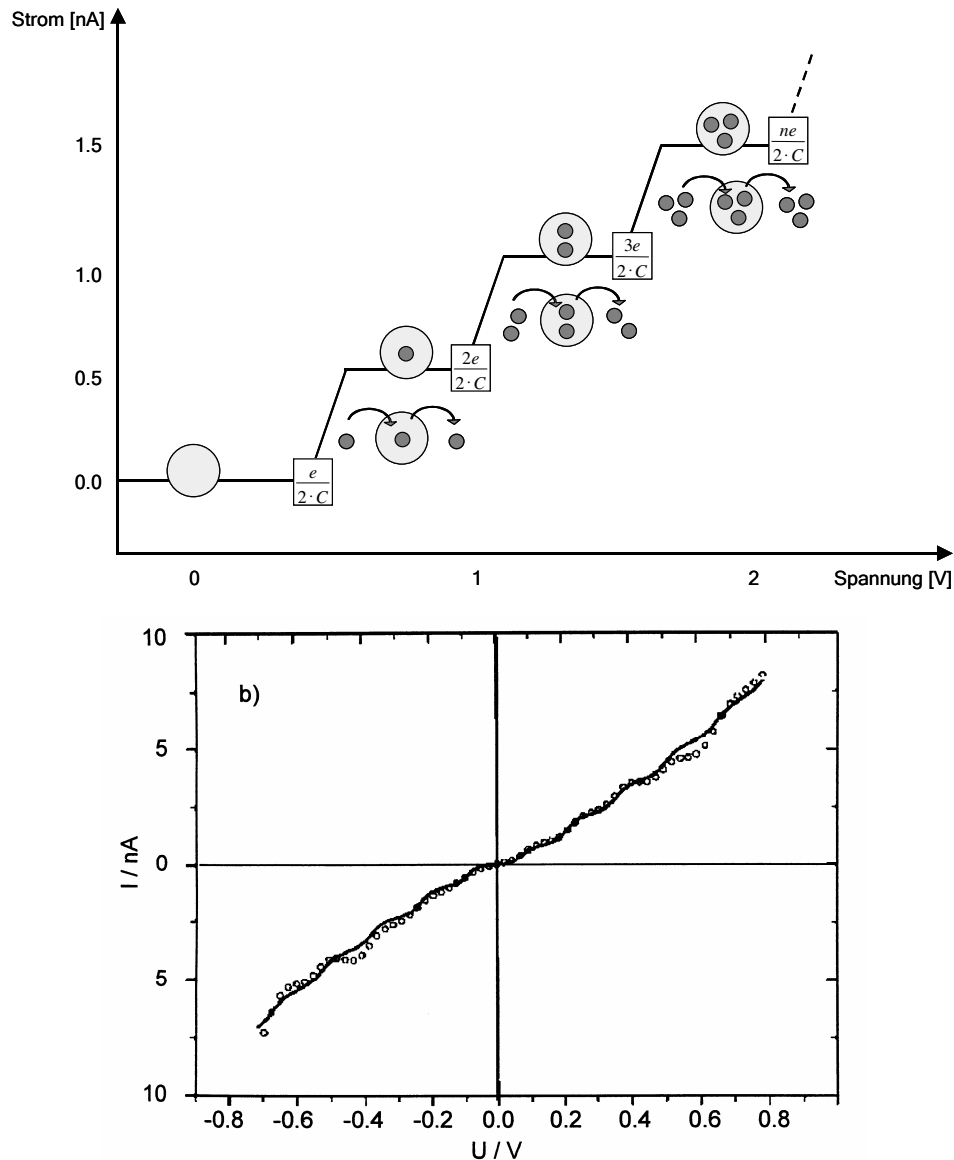


Abb. 2-7: Schematische Darstellung der Entstehung der Coulomb-Staircase^[20] und gemessene Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ bei 90 K.^[59]

Die bei 90 K gemessene Kennlinie zeigt den eindeutigen Verlauf einer Coulomb-Staircase. Trotzdem ist hier schon das thermische Verschmieren zu erkennen, was eine Abweichung vom idealen quantenmechanischem Zustand bei 0 K aufzeigt.

Das elektronische Verhalten von Übergangsmetallclustern kann auch analog zu Transistoren gesteuert werden, wenn ein solcher Quantenpunkt elektronisch kontaktiert und über eine Gate-Elektrode kapazitiv angesteuert wird. Abb 2-8 zeigt

den schematischen Aufbau eines Einzelektronen-Transistors mit Hilfe eines Goldclusters.

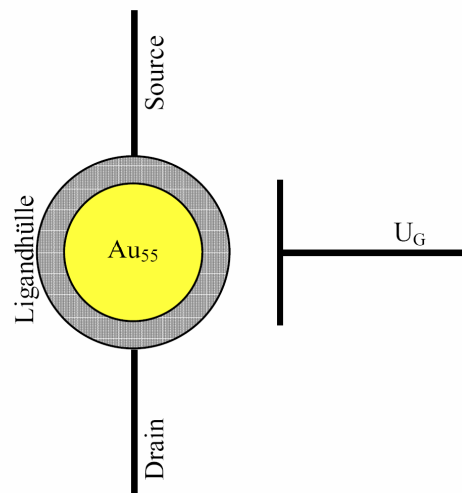


Abb. 2-8: Schematischer Aufbau eines Einzelektronen-Transistors mit Hilfe eines Goldclusters.^[20]

Mit Hilfe der Gate-Spannung wird eine Verschiebung der Energieniveaus des Goldclusters erreicht, so dass es zum Tunneln von Elektronen schon bei Spannungen kommt, die ohne die Gate-Spannung blockiert wären. Die Gate-Spannung erlaubt somit eine Regelung der Coulomb-Blockade. Die Verschiebung der Energieniveaus ist in Abb. 2-9 zu sehen.^[60]

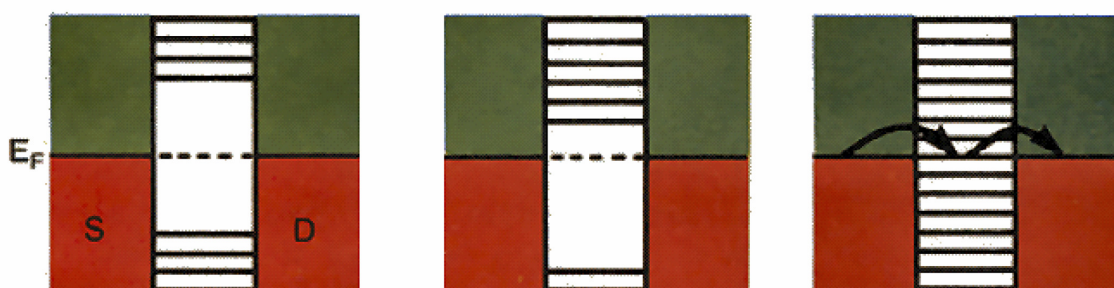


Abb. 2-9: Verschiebung der Energieniveaus eines Clusters zwischen zwei Elektroden (S, D) mit Hilfe der Gate-Spannung, so dass es zum ungehinderten Transfer von Elektronen der Source- zur Drain-Elektrode kommen kann.^[60]

Diese Größenquantisierungseffekte und Einzelelektronenphänomene rücken vielfältige Anwendungsmöglichkeiten wie Einzelelektronentransistoren, Schalter oder schnelle Oszillatoren in den Bereich des Möglichen.

Der Goldcluster eröffnet die Möglichkeit, einzelne Elektronen bei Raumtemperatur zu speichern und gezielt zu steuern. Der Einsatz als Einzelelektronentransistor ist somit durchaus denkbar.^[61] Ein Vergleich eines Feldeffekttransistors mit einem Einzelelektronentransistor ist in Abb. 2-10 dargestellt.

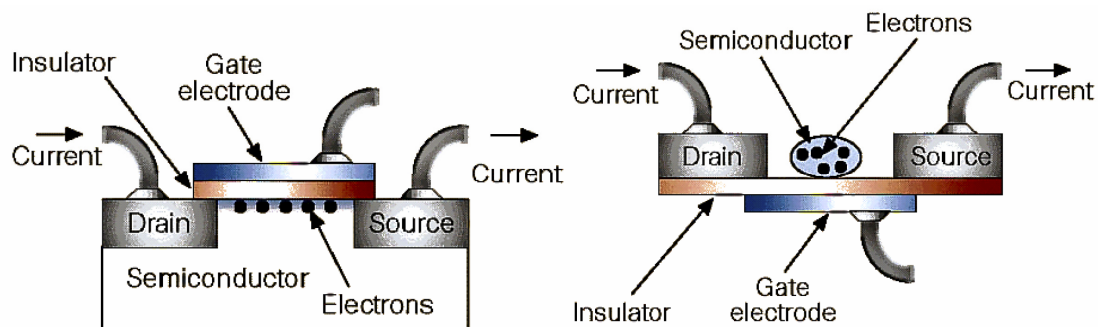


Abb. 2-10: Illustrierte Darstellung des Aufbaus eines Feldeffekttransistors (links) und eines Einzelelektronentransistors (rechts) ^[62]

Im Falle des Feldtransistors lassen sich über die Gate-Elektrode durch Anlegen einer positiven Spannung Elektronen in das Halbleitermaterial induzieren. Es wird somit leitfähig und ein Strom kann fließen. Dieser Vorgang ist durch das Wechseln des Vorzeichens der Spannung reversibel. Beim Einzelelektronentransistor kann mittels des beschriebenen Effekts das Aufheben der Coulomb-Blockade erreicht werden. Daraus folgt, dass auch in diesem Fall der Strom zwischen den beiden Elektroden fließen kann. Der Goldcluster kann gezielt ein einzelnes Elektron aufnehmen, speichern und wieder abgeben. Diese Fähigkeit ist durch seine Größe und mit Hilfe der isolierenden Ligandhülle sowie durch die damit verbundenen elektrischen Eigenschaften bedingt. Alle gestellten Anforderungen an einen Informationsspeicher werden vom Goldcluster erfüllt. Somit könnte ein einzelnes Elektron die Arbeit von zurzeit hunderttausenden im Schaltvorgang und in der Informationsspeicherung verrichten, wenn eine gezielte Anordnung von Goldclustern als Transistor auf Halbleiterbausteinen produzierbar wäre. Neben einer deutlich höheren Packungsdichte pro Flächeneinheit würde eine erhebliche Verringerung der Leistungsaufnahme und damit der entstehenden Wärmemenge

gegenüber derzeitig eingesetzten Computerbausteinen resultieren. Dieses ist wichtig, wenn die bisherigen zweidimensionalen Strukturen um die dritte Dimension erweitert werden sollen.

2.2 Silsesquioxane

Silsesquioxane sind bereits seit 1930 bekannt. Zum damaligen Zeitpunkt wurden sie von General Electric als Hauptbestandteil von hochtemperaturfesten Silikonummantelungen kommerziell eingesetzt. Dies war auch der Beginn der Kommerzialisierung von Silikonen. Bis heute ist Polydimethyl-silsesquioxan das dominierende Material in der Industrie geblieben. Die Zahl der Veröffentlichungen und besonders der Patente in diesem Bereich ist kontinuierlich angestiegen,^[63] was das große Interesse an diesen Verbindungen widerspiegelt. In den letzten Jahren verlagerte sich das Hauptaugenmerk von strickleiterähnlichen Strukturen zu spezifischen Käfigstrukturen. Diese als POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxanes) bezeichneten Substanzen verkörpern eine anorganisch-organische Hybridarchitektur (siehe Abb. 2-11). Dabei wird das innere anorganische Käfiggerüst, das aus Silizium und Sauerstoff im Verhältnis 1/1,5 gebildet wird, durch externe organische Substituenten eingeschlossen. Diese organische Hülle ermöglicht die Kompatibilität von POSS zu Polymeren, biologischen Systemen und Oberflächen, wobei die Substituenten je nach Wunsch reaktiv oder nicht reaktiv sein können. Mit einem Durchmesser von 1-3 nm stellen die POSS-Nanostrukturen die kleinsten möglichen Silicapartikel dar.^[64]

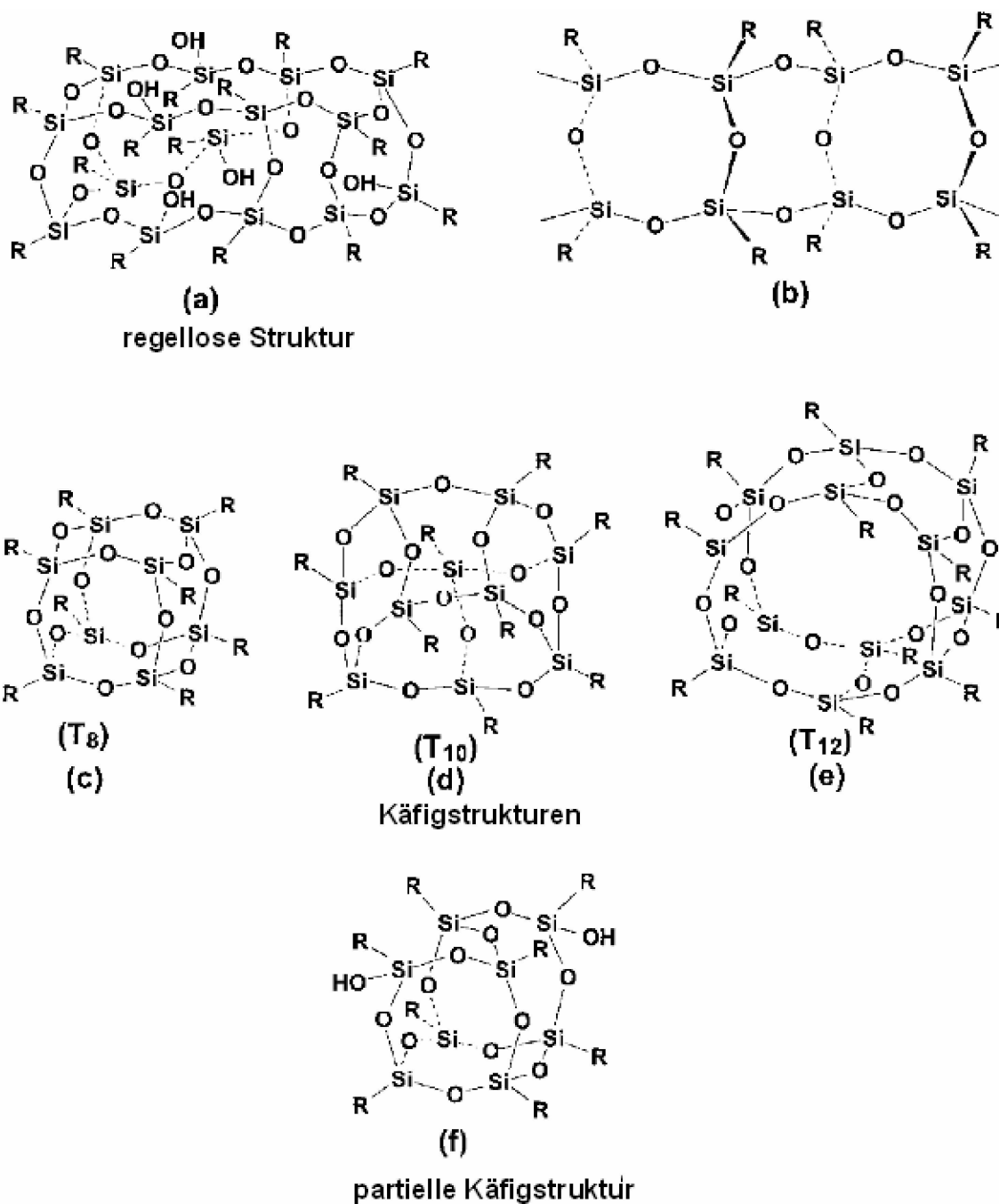


Abb. 2-11: Darstellung der wichtigsten Strukturen von Silsesquioxanen ^[64]

2.2.1 Allgemeine Eigenschaften der Oligosilsesquioxane

Silsesquioxane sind in der Regel farblose kristalline Substanzen der allgemeinen Formel $(\text{RSiO}_{1,5})_n$. Mit wachsender Kettenlänge der Alkylgruppe bei den Octaalkylsilsesquioxanen sinken Schmelzpunkt und Dichte ab, wohingegen die Flüchtigkeit und die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zunehmen. Die Flüchtigkeit bei diesen Verbindungen ist außerordentlich hoch. Bei gleichem Substituenten besitzt die Octamer-Verbindung den höchsten Schmelzpunkt und die geringste Flüchtigkeit.^[65] Im Gegensatz zu den traditionellen organischen Substanzen setzen POSS-Verbindungen keine flüchtigen Komponenten frei, so dass sie geruchsneutral und umweltfreundlich sind. Sie lassen sich einfach mit gebräuchlichen Polymeren copolymerisieren, wobei sie bei Löslichkeit in diesen als wirkliche molekulare Dispersion eingebettet werden. Es entsteht dabei keine Phasenseparation wie dies bei herkömmlichen Füllstoffen der Fall ist.^[64]

2.2.2 Nomenklatur von Silsesquioxanen

Die IUPAC-Nomenklatur zur Namensgebung der Silsesquioxane ist sehr kompliziert, daher wird hier auf die bereits in früheren Dissertationen^[66,67] und Veröffentlichungen^[68,69] benutzte Trivialnomenklatur zurückgegriffen.

Dabei wird die Anzahl der gerüstbildenden Silsesquioxaneinheiten für die Namensgebung herangezogen. Zum Beispiel wird ein Silsesquioxan mit $n = 8$ Siloxaneinheiten als Octasilsesquioxan, eines mit 10 Siloxaneinheiten als Decasilsesquioxan usw. bezeichnet.

Sind alle Reste R an den Siliziumatomen gleich, so wird der Name des Restes zwischen das Zahlwort und den Begriff Silsesquioxan gesetzt. Wie bereits 1968 von W. Noll eingeführt, wird in der Formelschreibweise für eine trifunktionelle Siloxy-Gruppe ($\text{SiO}_{1,5}$) die Abkürzung T eingeführt. Das in dieser Arbeit häufig verwendete Silsesquioxan mit 8 Vinylresten $(\text{CH}_2=\text{CH})_8\text{T}_8$ wird somit als Octa-vinyl-silsesquioxan bezeichnet.

Im Falle von gemischt funktionalisierten Silsesquioxanen werden die Bezeichnung und die Anzahl der Reste dem Namen des Käfiggerüsts vorangestellt. So wird das Silsesquioxan mit einem Mercaptopropylrest und sieben Vinylresten als Mono-mercaptopropyl-hepta-vinyl-silsequioxan bezeichnet.

Da drei Positionen für die Einführung eines zweiten funktionellen Restes zur Verfügung stehen, wird das Käfigsystem analog den Boranen im Uhrzeigersinn nummeriert, um zu verdeutlichen, an welchem Si-Atom die Funktionalisierung stattgefunden hat.

Nach der Trivialnomenklatur wird dabei die 1,2-Position als ortho-, die 1,3-Position als metha- und die 1,7-Position als para-funktionalisiert bezeichnet. Dieses wird in Abb. (2-12) am Beispiel des Di-mercaptopropyl-hexavinylsilsequioxans näher veranschaulicht.

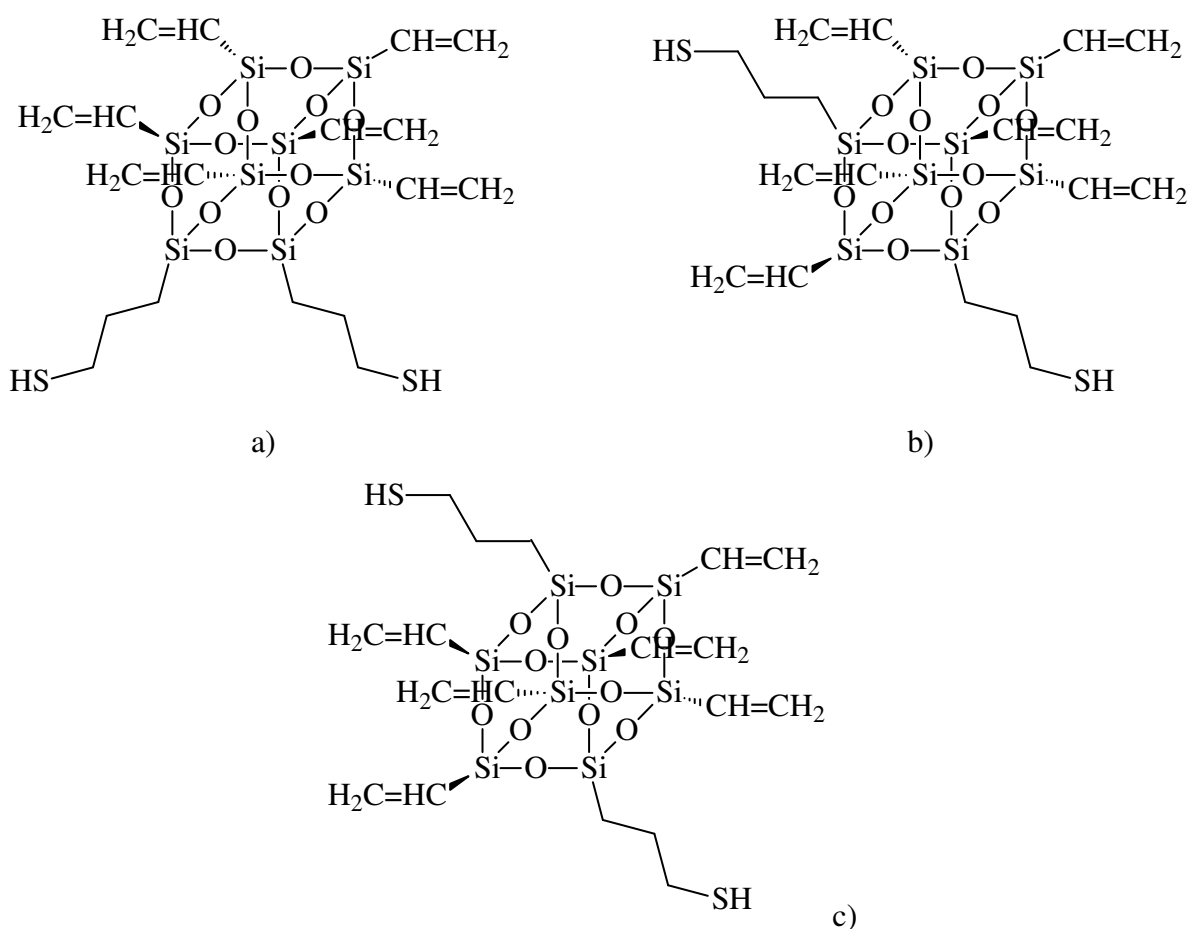


Abb. 2-12: a) 1,2-Di-mercaptopropyl-hexavinylsilsequioxan b) 1,3-Di-mercaptopropyl-hexavinylsilsequioxan c) 1,7-Di-mercaptopropyl-hexavinylsilsequioxan

2.2.3 Synthese unsubstituierter Silsesquioxane

Die meisten Silsesquioxane werden heute aus Trichlorsilanen synthetisiert. Ein entscheidender Durchbruch dabei gelang von 1958 bis 1964, als K. Olsson^[70-72] die Verwendung von Methanol als Reaktionsmedium bei der salzsäurekatalysierten Hydrolyse von Trichlor- und Alkoxysilanen einführte. Dies vereinfachte die Abtrennung der Octasilsesquioxane von unerwünschten Nebenprodukten sehr, da die Octasilsesquioxane als mikrokristalliner Niederschlag ausfallen.^[67] Um Silsesquioxankäfige mit $n = 4$ und 6 darzustellen, muss die Synthese in nicht oder gering polaren Lösungsmitteln bei Temperaturen von 0 oder $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt werden. In Alkoholen sind solche Käfige hingegen nicht darstellbar. Die Synthese von Octavinylsilsesquioxan gelang zum ersten Mal im Jahre 1979 und geht auf die Arbeit von M.G. Voronkov et al. zurück.^[73] Später wurde diese Synthese von P.G. Harrison und C. Hall optimiert, so dass zur Synthese von Octavinylsilsesquioxan lediglich Vinyltrichlorsilan zu Wasser und Ethanol in einem bestimmten Mengenverhältnis gegeben werden muss.^[65]

2.2.4 Synthese substituierter Silsesquioxane

Die Synthese von monofunktionalisierten Silsesquioxanen geschieht durch kontrollierte Hydrolyse und Kondensation von Organotrichlorsilanen, welche kommerziell erhältlich sind. Die dominierenden Reaktionsprodukte sind dabei heptamere Siloxane mit partiell geformtem Käfig, die zwei oder drei verbliebene Silanolgruppen beinhalten. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängt dabei stark von den Reaktionsbedingungen und der Reaktionszeit ab. Durch Unterschiede im Löslichkeitsverhalten lassen sich die unvollständig geschlossenen heptameren Silsesquioxane leicht von den anderen Komponenten abtrennen. Die drei verbliebenen Silanolgruppen werden daraufhin dazu benutzt, reaktive Silane wie Triethoxysilane in das POSS-Molekül einzubauen und damit eine Monofunktionalisierung zu erreichen. Theoretisch ist es möglich, reaktive Silane mit jeglicher reaktiven oder Schutzgruppe, die als Trialkoxysilane erhältlich oder synthetisierbar sind, auf diese Weise in den POSS-Käfig einzubauen. Diese

monofunktionalisierten POSS-Moleküle können dann für Copolymerisationen benutzt werden. Bisher wurden auf diesem Wege schon Hydride, Chloride, Hydroxide, Nitrile, Amine, Isocyanate, Styryle, Olefine, Arcyle, Epoxide, Norbornyle, Bisphenole, Alkohole und Säuren als Monofunktionalisierungen in den POSS-Käfig eingebracht.^[64]

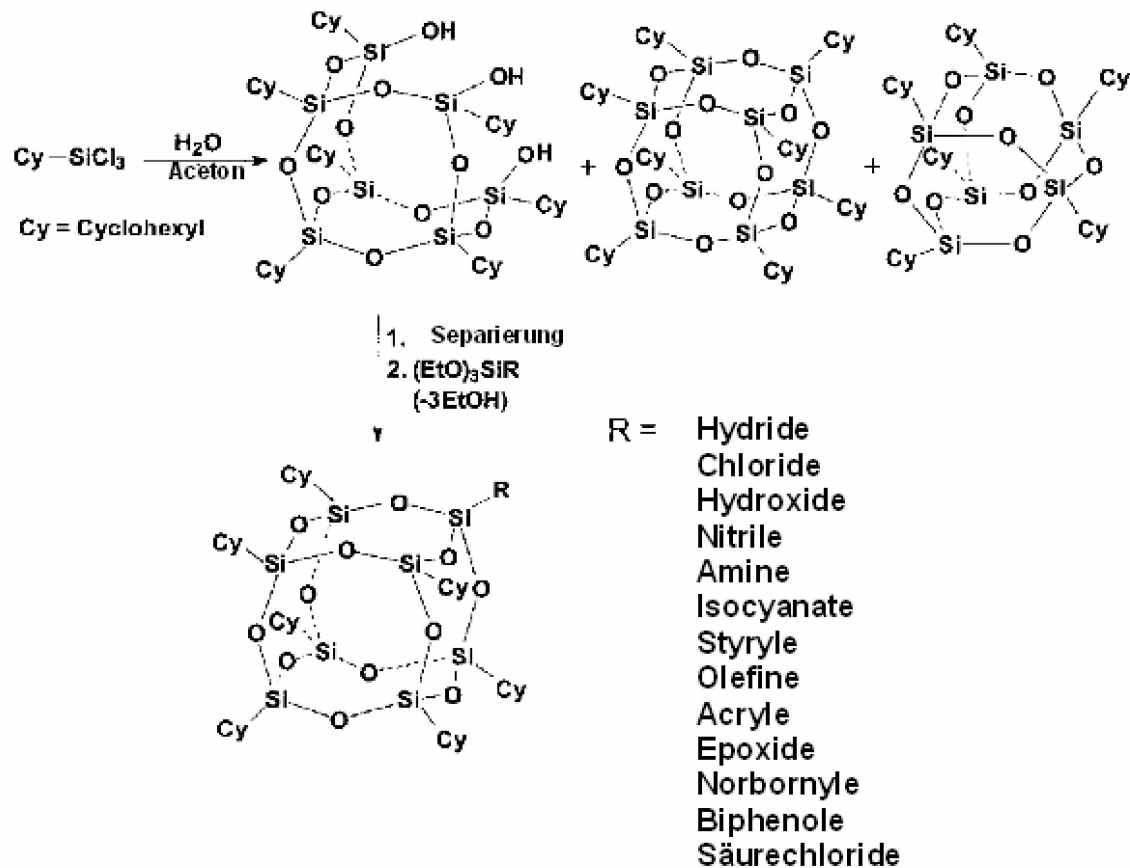


Abb. 2-13: Synthese monosubstituierter Silsesquioxane^[64]

2.3 Erzeugung von 2-D Strukturen

Wie in Kapitel 2.1.4 bereits aufgezeigt, ist die Nutzung von Goldclustern als Informationsspeicher und Einzelelektronentransistor nur möglich, wenn es gelingt, die einzelnen Cluster großflächig zu geordneten Schichten zu arrangieren und damit eine Kontaktierung zu ermöglichen. Zu diesem Zweck werden im folgenden Abschnitt einige heute gängige Methoden zur Erzeugung geordneter zweidimensionaler Strukturen aufgezeigt.

Dabei gibt es zwei unterschiedliche Herangehensweisen zur Darstellung dieser Strukturen. Zum einen das so genannte Top Down Verfahren, wobei es sich um lithographische Verfahren handelt, die immer kleinere Strukturen auf Oberflächen erzeugen. Die entgegengesetzte Richtung stellen die Bottom Up Verfahren dar, hier werden aus Molekülen bzw. Nanopartikeln durch Selbstorganisation und Verwendung ordnender Verfahren wie z.B. der Langmuir-Blodgett-Technik, die in Abschnitt 2.3.1 näher erklärt wird, großflächige geordnete Bereiche hergestellt.

Auch in Zukunft wird es für lithographische Verfahren ein breites Anwendungsspektrum geben. Zum einen werden die bekannten Verfahren immer weiter verbessert und durch neue Verfahren ergänzt, um noch kleinere Strukturen zu erzeugen. Zum anderen sind auch die Bottom Up Verfahren darauf angewiesen, dass mit Hilfe lithographischer Verfahren eine Kontaktierung der Nanostrukturen ermöglicht wird. Zudem werden auch immer mehr lithographisch erzeugte Template verwendet, um Nanopartikel in bestimmte Ordnungen zu zwingen.

2.3.1 Langmuir-Blodgett-Filme

Der Ursprung der Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik) geht auf die Experimente von Irving Langmuir zurück, der monomolekulare Filme amphiphiler Moleküle an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas untersuchte und dafür im Jahre 1932 den Nobelpreis erhielt. Solche Filme werden nach ihm heute Langmuir-Filme benannt, obwohl die Untersuchung solcher Filme viel weiter in die Historie zurück reicht. Bereits im 19. Jahrhundert gelang es Agnes Pockels, die ersten Druck-Flächen-Diagramme aufzunehmen sowie komprimierte und entspannte Zustände der Monolagen zu beschreiben.^[74,75] Ein Beispiel für ein solches Druck-Flächen-Diagramm, allerdings nicht für Amphiphile sondern für Nanopartikel, ist in Abb. 2-14 zu finden.

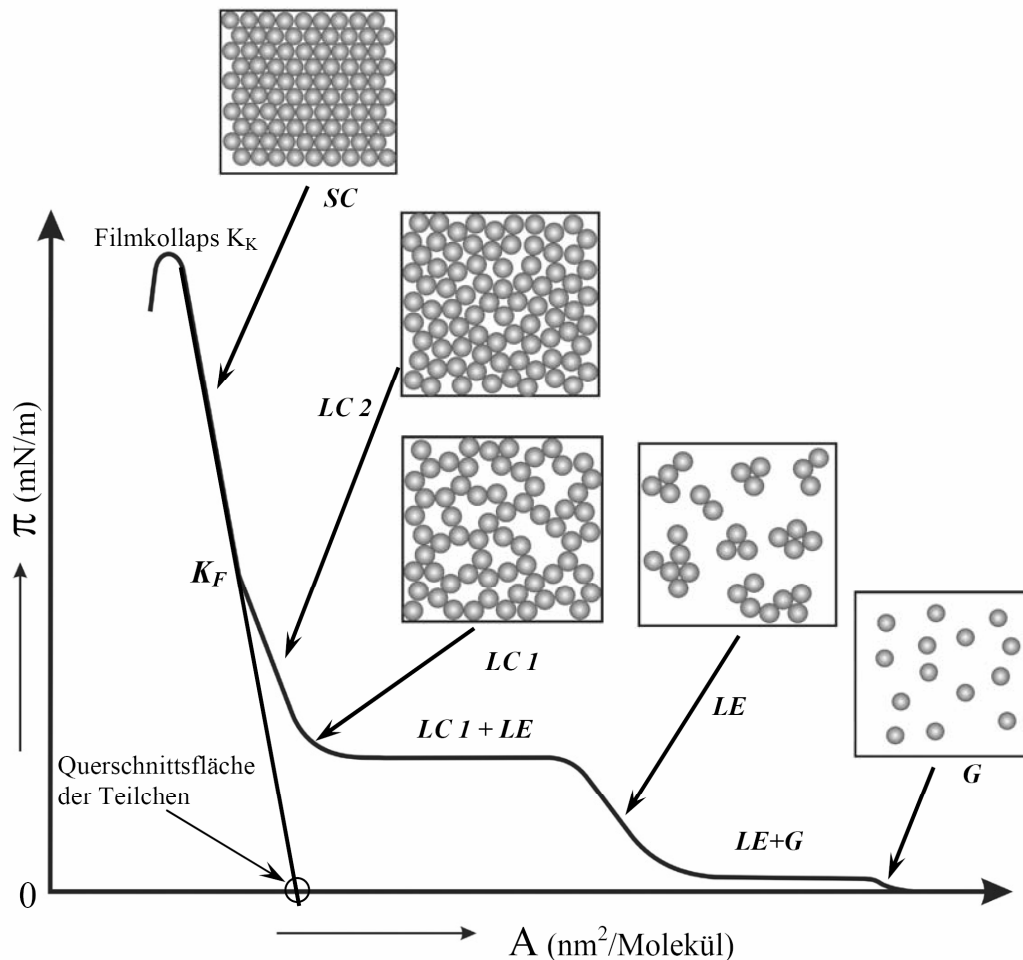


Abb. 2-14: Schematischer Verlauf einer π / A – Isotherme mit mehreren Phasenübergängen^[76]

Zunächst liegen nach dem Spreiten die amphiphilen Moleküle separiert auf der Flüssigkeitsoberfläche vor. Der Druck ist dabei vernachlässigbar klein und die Phase wird als „zweidimensionaler Gaszustand“ (G) bezeichnet. Im Falle von Nanoteilchen kann dieser ideal gespreitete Zustand kaum erreicht werden. Arbeiten von A. Vasiliev haben gezeigt, dass bereits kurz nach dem Aufspreiten von Goldclusterlösung ohne Druckerhöhung sich die Au-Cluster zu Inselstrukturen zusammenlagern.

Bei fortschreitender Kompression wird der Raum zwischen den Molekülen geringer und diese beginnen miteinander zu wechselwirken. Die amphiphilen Moleküle richten sich auf und beginnen genau wie die Nanoteilchen kleine Agglomerate zu bilden. In diesem Druckbereich koexistieren damit der

„zweidimensionale Gaszustand“ und die „flüssig-expandierte Phase“ (LE). In der Isotherme ist in diesem Bereich kein Druckanstieg zu verzeichnen, da die Drucksteigerung durch das Aufrichten der Moleküle und die beginnende Kristallisation der Moleküle wie auch der Nanoteilchen kompensiert werden.

Sobald keine separaten Moleküle bzw. Teilchen mehr auf der Subphase vorliegen, wird die nun reine flüssig-expandierte Phase weiter komprimiert. Der Oberflächendruck steigt erneut an, bis sich die kleineren Agglomerate soweit angenähert haben, dass eine weitere heterogene Phase ausgebildet wird. In dieser Phase werden die kleineren Agglomerate zu einer netzartigen Struktur verknüpft. Diese Koexistenz aus „flüssig-expandierter“ und „flüssig-kondensierter“ (LC1) Phase spiegelt sich in der Isotherme wiederum als Plateau wieder. Der erneute Anstieg des Oberflächendruckes zeigt auf, dass alle Agglomerate miteinander vernetzt sind. Er ist das Resultat der Verdichtung des Netzwerkes infolge weiterer Kompression.

Sobald alle Lücken des Netzwerkes genutzt wurden, ist ein Knickpunkt in der Isotherme (KF) zu erkennen. KF stellt den Anfang der sogenannten „fest-kondensierten“ Phase (SC) dar. In diesem Abschnitt werden die Teilchen zu einem zweidimensionalen Kristallausschnitt umorganisiert. Sie liegen als dichteste Kugelpackung vor, was einen linearen Anstieg der Isotherme zur Folge hat. Durch Extrapolation dieses Teils der Isotherme auf einen Wert für $\pi = 0$ mN/m kann der durchschnittliche Platzbedarf eines amphiphilen Moleküls bzw. Partikels ermittelt werden.

Bei einer Überkompression der Schicht wird ein Filmkollaps (KK) erzeugt. Durch den übermäßigen Druck werden einzelne Moleküle bzw. Nanoteilchen aus der Monolage nach oben hinausgeschoben. Sie türmen sich zu einer Falte auf, die letztendlich unter Ausbildung einer Multischicht zusammenfällt. Das führt zu einer Entspannung des restlichen Films, was sich in der Isotherme durch einen rapiden Abfall des Oberflächendruckes bemerkbar macht. Der genaue Wert für den Filmkollaps hängt dabei aber stark von der Geschichte des Filmes ab und stellt keine feste Größe dar. Schon das Spreiten und die Geschwindigkeit der anschließenden Kompression haben einen entscheidenden Einfluss auf den Punkt, an dem der Film kollabiert.

Dieses Wissen, bezogen auf die amphiphilen Moleküle, blieb 16 Jahre unbeachtet, bis Katherine Blodgett zusammen mit I. Langmuir für General Elektrik Methoden

entwickelte, die einen definierten Übertrag von Langmuir-Filmen auf feste Substrate erlauben.^[77] Das Grundprinzip besteht in der Anordnung und Ausrichtung von Molekülen bzw. Teilchen an einer Flüssigkeits-Gas-Grenzfläche, wobei ein monolagendicker, quasi zweidimensionaler Grenzflächenfilm gebildet wird. Dieser Film lässt sich in günstigen Fällen auf ein Substrat übertragen; bei Wiederholung des Tauchvorgangs lassen sich Multischichten herstellen. Um Teilchen in einer auf Nanometerebene hochgeordneten Form auf ein Substrat aufbringen zu können, müssen sowohl die Partikel als auch das Substrat bestimmte funktionelle Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der meist nur schwachen Bindungskräfte zwischen den beteiligten Nanopartikeln besitzen viele LB-Filme eine geringe mechanische und thermische Stabilität, wodurch ihre technischen Anwendungsmöglichkeiten stark eingeschränkt werden. So neigen manche LB-Filme dazu, ihre zweidimensionale Ordnung unter Übergang zu dreidimensionalen Kristallitstrukturen (meist in einem Zeitmaßstab von Tagen bis Wochen) zu verlieren.^[78] Im Falle von Au₅₅-Clustern konnte dieses Verhalten ebenfalls beobachtet werden. Allerdings gelang es S. Neumeier, durch Belegung der Clustermonolagen mit SiO_x-Schichten diese weitgehend zu verhindern.^[46]

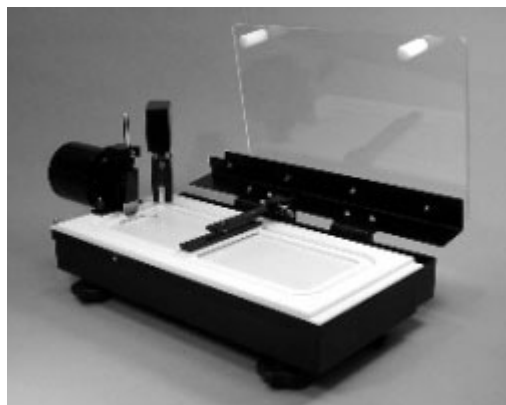


Abb. 2-15: Langmuir-Blodgett Trog mit Filmwaage und winkelveränderlichem Substrathalter ^[79]

2.3.2 Spincoating

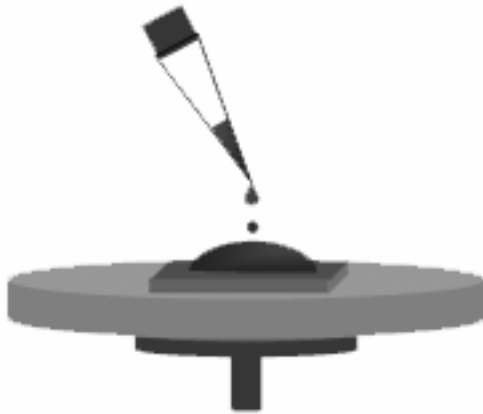
Das Spincoating stellt ein einfaches Verfahren zur Erzeugung dünner Schichten dar, welches auch in der Industrie Anwendung findet, speziell bei der Beschichtung von Substraten mit dünnen Polymerfilmen. Dieses Verfahren nutzt die bei Rotation auftretenden Zentrifugalkräfte, um eine Lösung gleichmäßig auf einer Oberfläche zu verteilen. Bei diesem Prozess spielen die Viskositäts- und Flüchtigkeitseigenschaften eine wichtige Rolle. Bei optimaler Wahl der Rotationsparameter (Drehzahl beim Benetzen des Substrates, Dauer der Beschleunigung auf Endgeschwindigkeit und Endgeschwindigkeit) ist es möglich, mittels Spincoating über größere Bereiche homogene Schichten zu erzeugen.

Den Prozessablauf kann man dabei in drei Abschnitte aufteilen, wie es in Abb. 2-16 zu sehen ist.

Im ersten Schritt wird dabei bei stehendem oder langsam drehendem Substrat die Lösung aufgebracht. Dabei ist darauf zu achten, dass das gesamte Substrat benetzt ist, um die Bildung einer geschlossenen Schicht zu gewährleisten.

Im zweiten Schritt wird das Substrat bis zur Endgeschwindigkeit beschleunigt. Dabei wird zunächst ein großer Teil der Flüssigkeit in einer Wellenbewegung zum Rand des Substrates bewegt und verlässt dort dieses in Tröpfchenform. Die Wellenbewegung entsteht durch die Massenträgheit, da sich die Oberseite des Films langsamer bewegt als die stark beschleunigte Unterseite auf dem Substrat. Diese Wellenbewegung ist daher stark von der Viskosität der Lösung und der anfänglichen Filmdicke abhängig.

Im dritten Schritt erfolgt die Filmbildung durch Verdampfung des Lösungsmittels. Dabei verfestigt sich der Film immer mehr, bis kein Lösungsmittel mehr entweichen kann. Man spricht in diesem Fall davon, dass der Film gefriert.



Aufbringen der Lösung



Beschleunigung des Substrates und
Rotation mit der Endgeschwindigkeit



Verdampfung des Lösungsmittels

Abb. 2-16: Schematische Darstellung der drei Abschnitte beim Spincoaten ^[80]



Abb. 2-17: Spincoater Model 6700 von Speciality Coating Systems Indianapolis, der in dieser Arbeit Verwendung fand ^[81]

2.4 Charakterisierung

Die Charakterisierung von erzeugten Strukturen stellt beim Arbeiten im Nanometerbereich wohl die größte Herausforderung dar. Nicht nur das Erzeugen einer mehr oder weniger geordneten Struktur mit reduzierter Dimensionalität birgt Schwierigkeiten in sich, der Beweis der Erzeugung ist in vielen Fällen mit noch größeren Problemen behaftet. Viele Analysemethoden befinden sich beim Arbeiten im Nanometerbereich an der Auflösungsgrenze. Die Probenmengen werden zu klein. Die Verunreinigungen der Ausgangssubstanzen selbst bester Qualität erlangen Bedeutung. Die Anforderungen an die Reinheit der Probe, an die der Oberflächenrauheit, die elektrische Leitfähigkeit, Durchstrahlbarkeit und Benetzbarkeit des verwendeten Substrates werden immer größer und können zudem je nach verwendeter Analysenmethode stark divergieren. Trotz immer neuerer und verbesserter Analyseverfahren ist das unerlässliche Zusammenspiel verschiedener Methoden nicht immer gegeben. Trotzdem muss ein wissenschaftlich haltbarer Beweis gefunden werden, der sich auf möglichst viele Anhaltspunkte stützt.

In diesem Abschnitt werden im Folgenden die wichtigsten Analysemethoden, die in dieser Arbeit Anwendung fanden, kurz erläutert.

2.4.1 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Beim Transmissions-Elektronenmikroskop handelt es sich um ein Gerät zur Erzeugung vergrößerter Bilder einer Probe, welches mit einem Lichtmikroskop vergleichbar ist. Anstelle von Licht, das durch eine Probe strahlt und ein Bild auf der Netzhaut des Betrachters erzeugt, strahlen beim TEM Elektronen durch eine Probe und werden auf einen elektronensensitiven Schirm oder eine Kamera geleitet. Elektromagnetische Linsen werden dabei anstelle von Glaslinsen (wie beim optischen Mikroskop) dazu eingesetzt, den Strahl entlang der optischen Achse zu bündeln und zu fokussieren. Diese elektromagnetischen Linsen besitzen dabei im Vergleich zu den optischen Linsen eine ausgesprochen schlechte Qualität. Der größte Verlust an Auflösung in einem Elektronenmikroskop ist auch genau in

dieser schlechten Qualität begründet. An dieser Stelle ist auch einer der größten Unterschiede zum Lichtmikroskop zu sehen, dessen Auflösung lediglich durch die Wellenlänge des Lichtes begrenzt wird. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass Luftmoleküle sofort Elektronen absorbieren und daher das gesamte Elektronenmikroskop unter Vakuum betrieben werden muss, welches dazu führt, dass die Proben dafür geeignet sein müssen.

2.4.1.1 Aufbau des Transmissionselektronenmikroskops

Die Hauptkomponenten eines TEMs sind das Beleuchtungssystem, die Probenhalterung, die Objektlinse und das Projektorsystem. Das Beleuchtungssystem wird auch als Elektronenkanone bezeichnet und besteht aus einer Elektronenquelle sowie einem richtungsgebendem System. Der Hauptzweck der Elektronenquelle besteht darin, Elektronen der gleichen Energie und Richtung zu emittieren. Das richtungsgebende System besteht aus einem Wehneltzylinder, der wie ein Diaphragma wirkt und die Elektronen nach Energie und Richtung selektiert. Es wäre dabei möglich, eine sehr enge Energieverteilung zu erzeugen, nichts desto trotz ist aber sicher zu stellen, dass eine gewisse Intensität erhalten bleibt. Zuletzt befinden sich Linsen in diesem Teil des Gerätes, die den Strahl zentrieren und parallel zur optischen Achse machen.

Die Objektivlinse befindet sich in dem Teil des TEMs, wo der Strahl die Probe durchscheint und das Bild entsteht. Die verschiedenen Anforderungen an diesen Bereich machen das Gerät hier sehr komplex. Somit entstehen auch hier die meisten Defekte und Abbildungsfehler. Die erste Anforderung ist, dass die Probe in den Elektronenstrahl bewegt werden kann und in diesem bewegbar ist. Dies erfordert eine große Menge an mechanischen Teilen in diesem Bereich. Dies ist auch der Bereich, wo weitere analytische Detektoren wie EDX untergebracht sind. Zudem sind hier auch Linsen installiert, die das Magnetfeld im Inneren der Probe konstant und homogen halten.

Die Projektorlinse sind die letzten Bauteile, durch die sich der Strahl auf seinem Weg durch das TEM ausbreitet. Hier wird das Bild vergrößert und auf einen Fluoreszenzschirm projiziert, damit er für das menschliche Auge sichtbar wird.

Dieser befindet sich hinter einer Bleiglasscheibe, um gefährliche Strahlungen abzuhalten. Unterhalb dieses wegklappbaren Leuchtschirmes befindet sich noch ein Fach, in dem eine Kamera installiert ist, um die erzeugten Bilder festzuhalten. Bei modernen Systemen, die mit einer Digitalkamera arbeiten, kann sich selbige auch oberhalb des Leuchtschirms befinden und seitlich durch einen Port in den Strahlengang eingeführt werden. Wenn sich die Kamera im Strahl befindet, wird durch sie der Leuchtschirm verdunkelt und durch das Livebild der Kamera auf einem Monitor ersetzt.

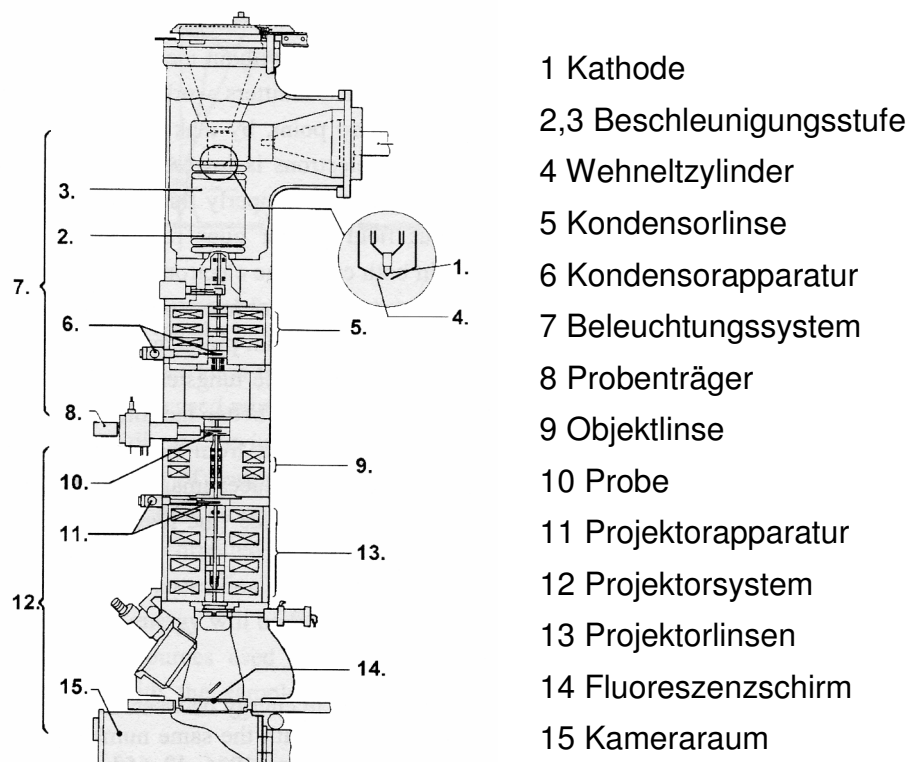


Abb. 2-18: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Transmissions-Elektronen-Mikroskopes ^[82]

2.4.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Wohl kaum eine andere Technologie hat seit ihrer Entdeckung eine ähnlich rasante Entwicklung wie die SPM- (Scanning Probe Microscopy) Technologie erfahren. Während die ersten Messungen sich auf leitfähige Proben mittels Tunnelmikroskopie (1982) beschränkten, wurden schon bald darauf (1986) die ersten AFM- (Atomic Force Microscopy) Messungen nicht leitfähiger Proben vorgestellt. Im selben Jahr erhielten die Physiker Binnig und Rohrer den Nobelpreis für die Entwicklung des STM (scanning tunneling microscopy). Zunächst konnten AFM-Messungen nur im Kontaktmodus durchgeführt werden. Erst die Einführung von oszillierenden Techniken, AC-Mode-AFM, erlaubt seit 1993 auch die Untersuchung weicher, empfindlicher Proben. Diese neue Technik eroberte sich sehr schnell einen Platz für die Untersuchung von Polymeren und biologischen Proben, da die auf die Probe einwirkende Kraft wesentlich geringer ist als im Kontaktmodus. Die gestellten Fragen betreffen oft nicht nur die Sichtbarmachung der Topografie, sondern auch die Untersuchung von Materialeigenschaften.^[83]

2.4.2.1 Aufbau und Funktionsprinzip des AFM

Beim AFM scannt eine an einem Cantilever aufgebrachte Spitze über die Oberfläche. Ein auf die Spitze fokussierter Laserstrahl wird je nach Verbiegung des Cantilevers (die wiederum vom Profil der untersuchten Fläche abhängt) in unterschiedlichen Winkeln reflektiert. Gemessen wird dabei die Abweichung von der Totalreflexion des Lasers mit Hilfe eines positions-sensitiven Photodetektors, bestehend aus zwei oder vier Photoelektronen. Jeder Verbiegung wird am Bildschirm ein Helligkeitswert zugeordnet und so ein Falschfarbenbild der Probe erzeugt. Gescannt wird zeilenweise mit konstanter Geschwindigkeit innerhalb eines zuvor festgelegten Ausschnittes der x,y-Ebene. Um eine Zerstörung der Proben zu vermeiden, darf die Spitze keinen zu hohen Druck auf die zu untersuchende Fläche ausüben. Die Bewegung in z-Richtung muss also einerseits detektiert und andererseits reguliert werden. Solche präzisen Bewegungen des

Cantilevers bzw. des Probenhalters bei feststehendem Cantilever in alle drei Raumrichtungen werden durch Piezo-Kristalle erreicht. Die meisten AFMs enthalten zylinderförmige Piezos, da diese eine einfache Konstruktions- und Bedienungsweise, eine hohe Scanstabilität sowie einen großen maximalen Scanbereich vereinen.^[84]

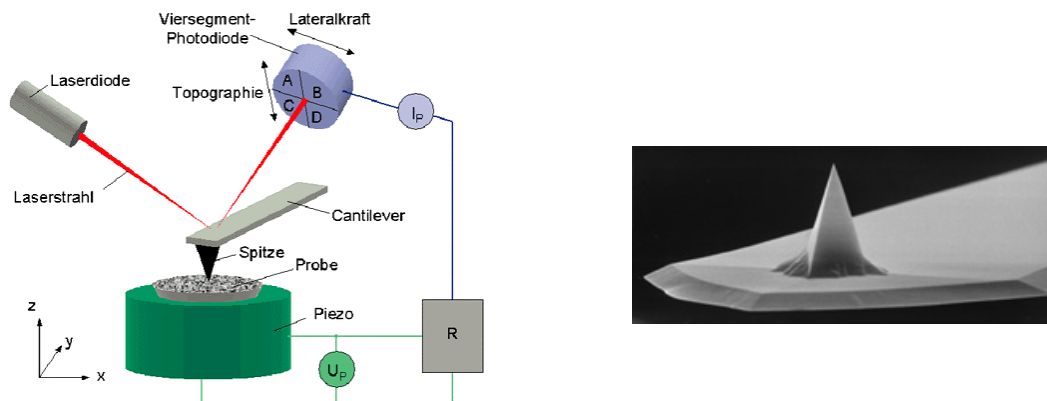


Abb. 2-19: Schematischer Aufbau eines Atomik Force Mikroskops und Abbildung einer AFM-Spitze im Rasterelektronenmikroskop ^[85,86]

2.4.2.2 Einfluss der Spitzen und des Cantilevers

Um die Cantilever-Verbiegung mit den Federkonstanten in Verbindung setzen zu können, verwendet man das Hooke'sche Gesetz:

$$\Delta z = \frac{\Delta F}{k_c} \quad (2-12)$$

Hierbei bezeichnet Δz die durch die Verbiegung des Cantilevers verursachte Höhenveränderung der Spitze, ΔF die Veränderung der auf die Probe ausgeübten Kraft und k_c die Federkonstante des Cantilevers.

Die bereits erwähnte Resonanzfrequenz eines Cantilevers mit der Federkonstanten k_c und der effektiven Masse ist gegeben durch

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_c}{m}} \quad (2-13)$$

Wegen der Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes erhöht sich die Empfindlichkeit der Spitze mit Erniedrigung der Federkonstante.

Dem widersprechen die drei folgenden Aspekte:

- Um die Resonanzfrequenz zu maximieren und so die Empfindlichkeit gegenüber Vibrationen zu minimieren und gleichzeitig die Scan-Rate zu optimieren (=maximieren), muss die Resonanzfrequenz möglichst hoch sein.
- Die tatsächliche Empfindlichkeit wird beeinflusst von thermisch bedingten Schwingungen des metallischen Cantilevers. Dabei gilt das Äquipartitionstheorem

$$(\Delta z)_{rms} = \sqrt{\frac{k_B T}{k_c}} \quad (2-14)$$

wobei $(\Delta z)_{rms}$ die rms Abweichungsamplitude des Cantilevers (verursacht durch thermische Schwingungen) bezeichnet, k_B ist die Boltzmann Konstante.

- So gut wie immer wirken anziehende long-range-Kräfte auf die Cantilever (unspezifische Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe), wodurch im Bereich der Resonanzfrequenz der Cantilever stärker (und v.a. sprunghaft stärker) verbogen wird als er es theoretisch (ohne Berücksichtigung dieser Kräfte) werden sollte. So ein plötzliches Verbiegen kann durch einen Cantilever mit niedriger Federkonstante abgeschwächt werden.

Aus all diesen Gründen ist die Auswahl des verwendeten Cantilevers gut zu überlegen. In dieser Arbeit wurden die AFM-Messungen mit Cantilevern durchgeführt, die eine Resonanzfrequenz von ca. 300 kHz besitzen. Die Spitze besteht dabei aus Si und hat einen Spitzenradius von < 10 nm.

Die Auflösung des AFM ist durch den Radius der mit der Probe interagierenden, abgerundeten Spitze limitiert bzw. bestimmt. Unter „Radius“ versteht man in

diesem Zusammenhang den Radius des vordersten Bereiches der eigentlich konischen / pyramidenförmigen Spitze, gewissermaßen also den „Endradius“.

Bei harten, regelmäßigen Proben ist eine hohe Auflösung um einiges leichter zu erreichen als bei weichen Proben mit großen Höhenunterschieden, da weiche Proben in einem gewissen Bereich der auf sie ausgeübten Kräfte geringfügig nachgeben und dadurch die Ergebnisse verfälscht werden.

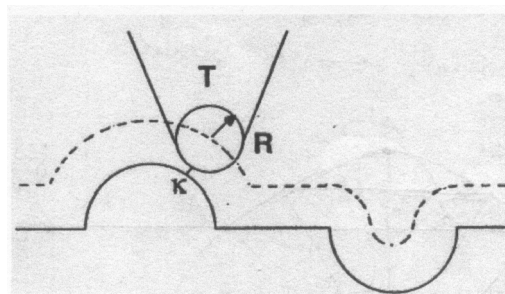
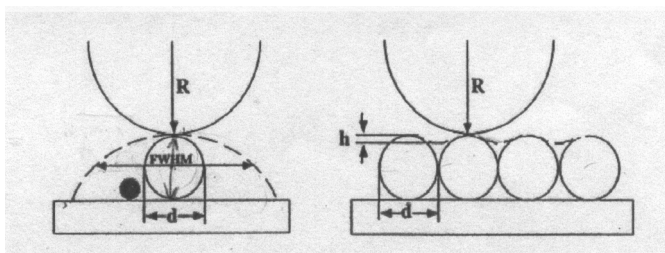


Abb. 2-20: Verstärkung von erhöhten Bereichen und Abschwächung von Vertiefungen beim Scannen ^[84]

Gilt $\kappa \ll R$ (κ ist die sog. *interaction decay length*) und $s \ll R$ (s ist der Restabstand zwischen Spitze und Probenoberfläche), so wird die Auflösung von der Spitzengeometrie bestimmt. Vorstellen kann man sich das wie eine Kugel mit dem Radius R , die über die Oberfläche S rollt. Der Mittelpunkt der Kugel erzeugt so einen Weg, der aufgezeichnet wird. Der nicht-lineare Anteil dieses Weges verstärkt dabei Erhöhungen und schwächt Vertiefungen ab.



$$\text{FWHM} = 2\sqrt{d(R + d/4)}$$

Abb. 2-21: Größen, die die Auflösung des Mikroskops bestimmen ^[84]

Demnach kann man also Spitzen-Probenflächen-Abstände definieren, wo wirklich Kontakt zwischen den beiden Beteiligten herrscht und die Cantilever tatsächlich

verbogen werden und solche, wo zwar noch kein direkter Kontakt besteht, die Cantilever aber aufgrund anderer Kräfte bereits geringfügig verbogen werden.

2.4.2.3 Tapping-Mode

Im Tapping-Mode werden gerade diese oben beschriebenen Kräfte, bei denen noch kein physikalischer Kontakt zur Probe besteht, genutzt, um Oberflächen möglichst zerstörungsfrei zu analysieren, bzw. ihre Topographie abzubilden.

Dazu wird der Cantilever bei seiner Resonanzfrequenz zur Schwingung gebracht. Durch die Wechselwirkung mit langreichweitigen Van der Waals-Kräften oberhalb der Probe verschiebt sich die Resonanzfrequenz des Cantilevers zu niedrigen Werten. Durch die Verschiebung der Resonanzfrequenz nimmt die Amplitude zunächst zu, bis die Spitze in Kontakt mit der Probenoberfläche steht. Die Dämpfung der Schwingung durch den direkten Kontakt ist dann das Eingangssignal für den Regelkreis, welches durch die vertikale Bewegung des Scanners bzw. der Probe konstant gehalten wird.^[87]

2.4.3 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie startete ihren Siegeszug als wichtige Analysenmethode um 1960, nachdem die Methode bereits 1910 von J.J. Thomson entwickelt wurde. Den Durchbruch hat diese Methode den Umständen zu verdanken, dass nur eine kleine Masse notwendig ist, um zu so wichtigen Daten über eine unbekannte Substanz zu gelangen wie die Molekülmasse und sogar die Elementarzusammensetzung. Darüber hinaus ist es möglich, wichtige Aussagen über die Struktur anhand des Fragmentierungsmusters zu machen, welches den Zerfall des Untersuchungsmaterials unter dem Einfluss des Elektronenbeschusses darstellt.

Die Grenzen der massenspektrometrischen Bestimmung der rel. Molekülmasse liegen in der Polarität der zu untersuchenden Stoffe, die der Flüchtigkeit dieser direkt entgegengesetzt ist. Zudem steigt mit der Zahl der funktionellen Gruppen die Gefahr der thermischen Zersetzung, was wiederum die maximale untersuchbare Masse begrenzt. Aus diesem Grund lag die hauptsächliche Entwicklung auch in Verfahren, die im Vergleich zur Elektronenstoß-Ionisation es in sehr viel mehr Fällen erlauben, die rel. Molekülmasse von schwer flüchtigen Verbindungen zu bestimmen. Ein Überblick dieser Methoden soll im nächsten Abschnitt gegeben werden.

2.4.3.1 Ionisationsmethoden

Trotz zahlreicher Verbesserungen bei der Probenzuführung konnte der sich aus dem Prinzip ergebende Nachteil der EI-Massenspektrometrie nie überwunden werden, da in jedem Fall die Probe zunächst verdampft werden muss, bevor sie ionisiert und damit der massenspektrometrischen Untersuchung zugänglich gemacht wird. Gerade im Fall von höhermolekularen Stoffen ist eine solche Verdampfung ohne Pyrolyse aber unmöglich. Ein wichtiger weiterer Aspekt, der die Entwicklung alternativer Ionisationsverfahren vorangetrieben hat, ist darin zu sehen, dass bei einigen Verbindungsklassen das Molekülion ein zu schwaches

Signal zeigt. Zudem wird es bei einer Vielzahl von möglichen Spaltprodukten unmöglich, das eigentliche Reaktionsprodukt und die entstandenen Nebenprodukte von Zerfallsprodukten zu unterscheiden.

Jede Ionisationsmethode besitzt spezielle Eigenschaften und Erfordernisse bezüglich Selektivität, Geschwindigkeit der Analyse, Probenmenge und deren Zubereitung für die Analyse, genau wie Signale und Spektren, die daraufhin unterschiedliche Aussagen über die Probe erlauben.

In der nachfolgenden Tabelle (2-2) soll eine Übersicht über einige Ionisationsmethoden gegeben sowie deren wichtigste Vor- und Nachteile aufgezeigt werden.

Tab. 2-2: Ionisationsmethoden bei Massenspektrometern

Ionisierungsmethoden (Abkürzung)	ionisierende Teilchen	Ionen-Typen	mögliche Zusatzsignale	normaler M-Bereich max. bis ca.	thermische Zersetzung möglich
Elektronenstoß Ionisation (EI)	e^-	M^+ und Fragment-Ionen	-	3500	ja
Chemische Ionisation (CI)	geladenes Reaktandgas, z.B. CH_5^+ , NH_4^+ , Ar^+	z.B. mit NH_4^+ : $[M+H]^+$, $[M+NH_4]^+$, M^+ und Cluster	Reaktandgas und Reaktandgas-cluster	3500	ja
Fast-Atom Bombardment (FAB)	z.B. Ar^0 , hoher kinetischer Energie	z.B. $[M+H]^+$, $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$ und Cluster, z.B. $[2M+H]^+$	Matrixcluster-Signale, z.B. $[2Glycerin+H]^+$	3500	sehr selten
Elektrospray-Ionisation (ESI)	keine (elektrostatisch)	$[M+H]^+$, $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$ und Cluster	-	100000	nein
Thermospray-Ionisation (TSI)	häufig, z.B. $CH_3CO_2NH_4$	$[M+H]^+$, $[M+NH_4]^+$	teilweise Lösungsmittel Cluster	3500	nein

Ionisierungsmethoden (Abkürzung)	mögliche on-line-Kombinationen mit	Vorteile	Nachteile
(EI)	GC	<ul style="list-style-type: none"> - Fragmentationensignale = Strukturinformationen - weitgehend korrekte Intensitäten der Isotopensignale 	<ul style="list-style-type: none"> - teilweise fehlt M^+ - (sehr) polare Substanzen nicht messbar
(CI)	GC	<ul style="list-style-type: none"> - Unterdrückung der Fragmentierung, dafür intensivere Ionen im M-Bereich 	<ul style="list-style-type: none"> - sehr polare Substanzen nicht messbar - in Zweifelsfällen durch Änderung des Reaktandgases, Unterscheidung von $[M+H]^+$ und $[M+NH_4]^+$ möglich - keine korrekte Intensitäten der Isotopensignale
(FAB)	-	<ul style="list-style-type: none"> - Messung polarer Substanzen 	<ul style="list-style-type: none"> - beschränkte Substanzlöslichkeit in der Matrix (häufig verwendet: Glycerin) - selten Fragmentionen
(ESI)	LC oder HPLC	<ul style="list-style-type: none"> - häufig mehrfachgeladene Ionen (strukturabhängig) - Messung hochmolekularer Substanzen in Lösung 	<ul style="list-style-type: none"> - beschränkte Anzahl von Lösungsmittel-Arten - starke Unterschiede in der Ionisierung einzelner Substanzklassen - sehr selten Fragmentionen
(TSI)	LC oder HPLC	<ul style="list-style-type: none"> - Messung polarer Substanzen in wässrigen Lösungen - teilweise Fragmentionen 	<ul style="list-style-type: none"> - beschränkte Anzahl von Lösungsmittel-Arten - Anwesenheit eines verdampfbaren Elektrolyten erforderlich

Die beiden Ionisations- und Analyseverfahren, die auch bei dieser Arbeit Anwendung fanden, werden in den folgenden Absätzen noch einmal genau beschrieben und die Verfahren werden bildlich dargestellt.

ESI (Elektrosprayionisation)

Beim Elektrospray-Verfahren wird eine Lösung des Analyten bei Atmosphärendruck aus einer LC-Kapillare in ein starkes elektrisches Feld versprüht. Die zwischen der Kapillarspitze und einer Gegenelektrode angelegte Hochspannung ist verantwortlich für die feine Zerstäubung der aus der Kapillare austretenden Lösung und für die effektive Desolvatisierung und Ionisierung der

Analytmoleküle. Bei diesem Verfahren bilden sich überwiegend Quasimolekülionen. Die häufigsten dabei auftretenden Quasimolekülionen werden durch das zu bestimmende Molekül unter Anbindung von H^+ , Na^+ und K^+ gebildet. Diese Kationen kommen dabei aus dem eingesetzten Lösungsmittel. Das Elektrosprayionisationsverfahren stellt das derzeit schonendste Verfahren zur Produktion von Ionen da, weil die Fragmentierung unterdrückt wird. Es bietet die Möglichkeit, polare Verbindungen, Metall-Komplexe und Polymere mit basischen Zentren sowie als fast einziges Verfahren auch nicht kovalent gebundene Molekülverbände, nachzuweisen. Lediglich für unpolare Stoffe ist diese Ionisationsmethode wenig oder gar nicht geeignet.^[88]

2.4.3.2 TOF (Time of Flight, Flugzeitmassenspektrometer)

Beim Flugzeitmassenspektrometer wird die Dauer der Durchquerung des Analysators als Meßgröße der Ionenmasse benutzt. Sie ist proportional dem Quadrat ihrer Flugzeit, die aus der Zeitdifferenz von Ionenbildung und Detektorsignal ermittelt wird. Der Zeitpunkt der Ionenbildung wird durch gepulste Ionisation festgelegt. Ein simultan erzeugtes Ionenpaket wird dabei durch einen kurzen Spannungsstoß von 4-35 kV beschleunigt und auf einer feldfreien Flugstrecke von 0.1–4 m allein durch ihre masseabhängige Flugzeit unterschieden. Da alle Ionen bei Eintritt in die Flugröhre idealerweise die gleiche kinetische Energie besitzen, variieren ihre Geschwindigkeiten umgekehrt proportional zu ihren Massen. Leichte Ionen erreichen den Detektor eher als schwere Ionen bei Flugzeiten von 1-30 μs .

Beispiel: bei $U = 2 \text{ kV}$ und $L = 100 \text{ cm}$ resultieren folgende Flugzeiten von

H^+ 1.61 μs

N^{2+} 8.52 μs

Bei zusätzlichem Reflektor in der Driftstrecke kann die Auflösung durch Fokussierung der Ionen erhöht werden.

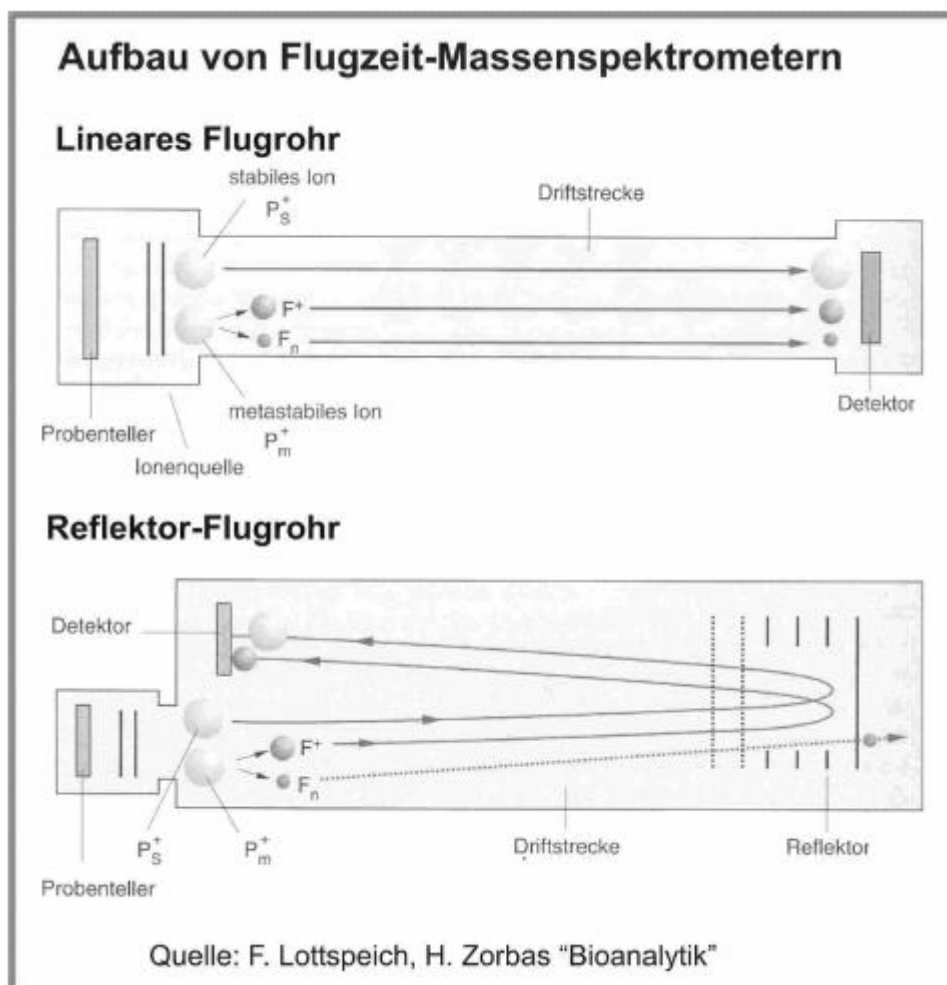


Abb. 2-22: Aufbau von Flugzeit-Massenspektrometern

3 Beschreibung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wird durch geeignete Wahl der Versuchsparameter und Apparaturen die Dimension von Goldclusterlagen bis auf beliebige Größen erweitert. Zudem werden Wege gezeigt, die eine Übertragung auf Siliziumwaver und andere, auch nicht nanoskopisch glatte Werkstoffe, die eine elektrische Kontaktierung erlauben, ermöglichen.

Zunächst wird ein erprobtes Verfahren zur Erzeugung von geordneten Clustermonolagen optimiert.

3.1 Erzeugung von Clustermonolagen mit Hilfe von PVP

Die Erzeugung von geordneten Clustermonolagen ist zum ersten Mal in der Dissertation von N. Beyer beschrieben.^[89] Die dabei gezeigten Monolagen besitzen nur eine Ausdehnung von wenigen 100 nm und wurden durch Abfischen von der sich an der Grenzfläche zwischen Wasser und Dichlormethan bildenden Monolage, die mittels Additiven stabilisiert wird, durch ein Kohlenstofffilm beschichtetes Kupfergrid erzeugt. Die Bildung der Clusterlagen ist in Abb. 3-1 zum besseren Verständnis anschaulich dargestellt.

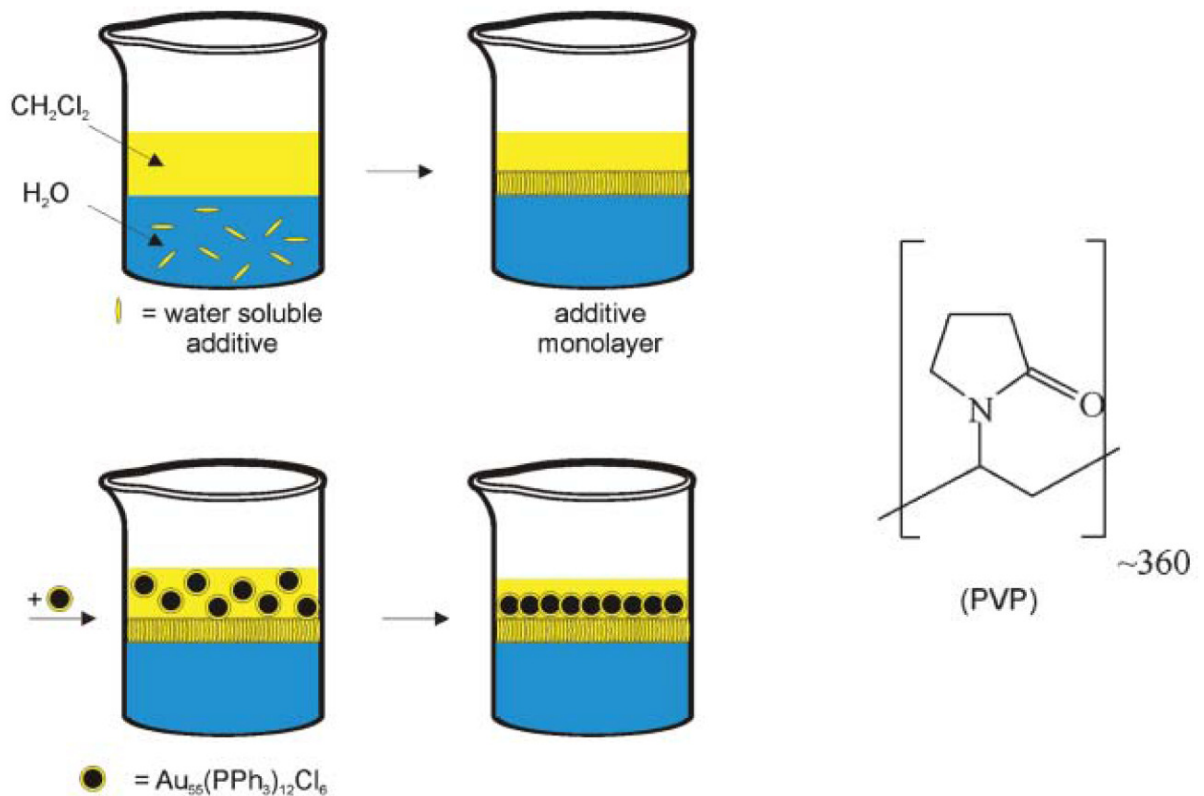


Abb. 3-1: Schema der Darstellung von Clustermonolagen nach N. Beyer und verwendetes wasserlösliches Additiv ^[90]

Die großflächige Darstellung solch geordneter Clustermonolagen, die Übertragung dieser Filme auf Siliziumwafer, welche zur weiteren Charakterisierung der Schichten mittels Rastkraftmikroskopie und Kontaktierung zur Nutzung im elektronischen Bereich unumgänglich ist, konnte bisher nicht gezeigt werden.

Bei dem Versuch, die so erzeugten Schichten wie beim Langmuir-Blodgett-Verfahren von der Wasseroberfläche auf einen Siliziumwafer zu übertragen, kommt es durch die Meniskusbewegung des Wassers am Wafer zu einer Zerstörung der Monolage. Es bilden sich dabei quasieindimensionale Clusterstreifen aus, wie in der TEM-Aufnahme in Abb. 3-2 zu sehen ist.

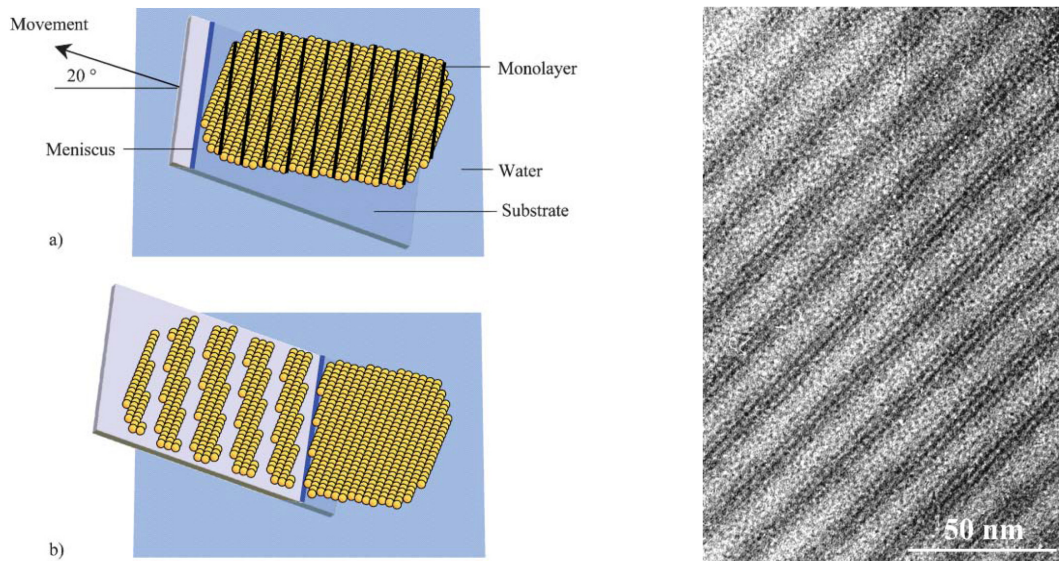


Abb. 3-2: Schematische Darstellung des Zerreißens der Clusterlagen beim Übertrag auf das Substrat und TEM-Aufnahme dieser Streifen beim Übertrag auf eine TEM-Grid.^[90]

Die bekannte Darstellung von hexagonal geordneten Monolagen unter Verwendung von Polyvinylpyrrolidon als wasserlöslicher Additiv wurde zunächst durch den Zusatz von PO_4^{3-} Ionen und die Einstellung des pH-Wertes chemisch optimiert.

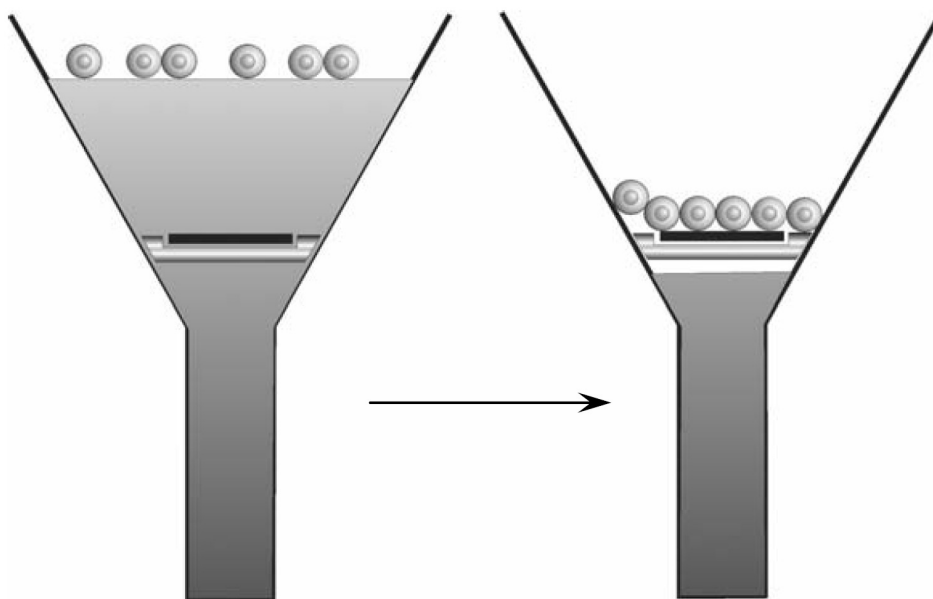


Abb. 3-3a: Schematische Darstellung der Technik zur Erzeugung großflächiger Clusterlagen durch Absenken der Flüssigkeitsoberfläche

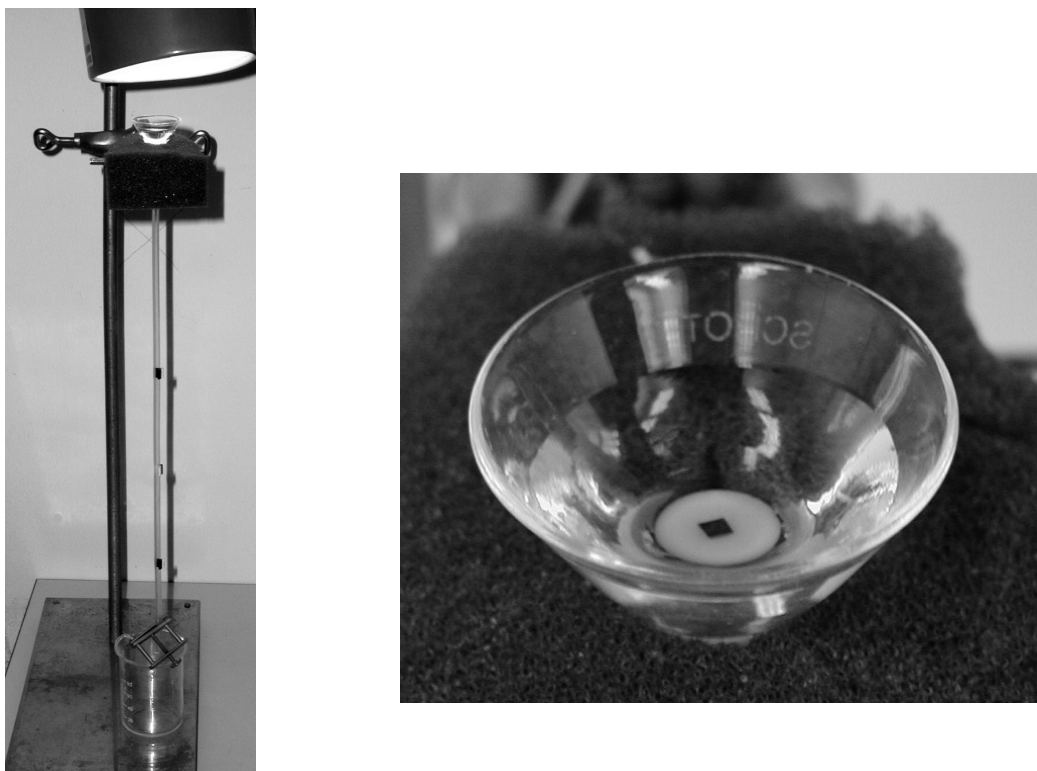


Abb. 3-3b: Apparatur zur Darstellung großflächiger Clusterlagen durch Absenken der Flüssigkeitsoberfläche und beschleunigtes Verdampfen des Lösungsmittels.

Dabei konnten zum ersten Mal mittels AFM großflächige zusammenhängende Clusterlagen beobachtet werden. Der Zusatz von PO_4^{3-} Ionen muss also die Struktur des Polymers verändert haben, so dass es in der Lage war, die aufgegebenen Cluster großflächiger zu stabilisieren. Eventuell haben die eingestellten Bedingungen dazu geführt, dass das Polymer teilweise kristallisierte, was von Decher et al. schon bei einigen Polymeren durch Röntgenstreuexperimente gezeigt wurde.^[91] Eine solche homogene Grundlage sollte dann ideale Bedingungen für die Entstehung großflächiger Monolagen schaffen. Ein weiterer Punkt bei der Optimierung des Systems lag in der beschleunigten Verdunstung des Lösungsmittels, in diesem Fall des Dichlormethans. Zu diesem Zwecke wurde die Flüssigkeitsoberfläche im Trichter mittels einer 60 W Lampe aus kurzem Abstand bestrahlt. Da 95% der Energie einer Glühlampe in Wärme umgesetzt werden,^[92] wurde die Probe mit einer Energie von 57 W aufgeheizt, was eine spontane Verdampfung des Lösungsmittels zur Folge hatte. Dieses überaus schnelle Verdampfen führte dazu, dass sich nicht wie bei nicht aufgeheizten Proben Verdunstungsringe bildeten. Die

in Abb.(3-3) gezeigte Apparatur ermöglichte es, die so gebildeten Clusterlagen zerstörungsfrei auf einem Substrat abzulegen. Die Apparatur stellt eine besondere technische Lösung der bekannten Absenktechnik dar, die in anderer Form bereits in mehreren Arbeiten Verwendung fand.^[93,94] Diese Technik ermöglicht es, eine Au-Clusterlage auf ein Substrat abzusetzen, ohne dass die Oberfläche mehrmals mit selbigem durchstoßen werden muss. Damit kann die Clusterlage frei von Erschütterung und dadurch resultierende Wellenbewegungen der Flüssigkeitsober- bzw. Grenzfläche auf einem beliebigen Substrat deponiert werden.

3.1.1 Entstehung von Nanokristallen

In dieser Arbeit konnte die Entstehung von Nanokristallen gezeigt werden. Bei der Alterung der Au_{55} -Cluster auf der PVP-Lage konnten nach drei Tagen Nanokristalle beobachtet werden. Nach den Ergebnissen dieser Versuche hängt das Entstehen solcher Nanokristalle davon ab, ob eine Schicht Dichlormethan und Wasser speichern kann, um den Transport und die Umstrukturierung der Goldcluster zu Nanokristallen zu ermöglichen.

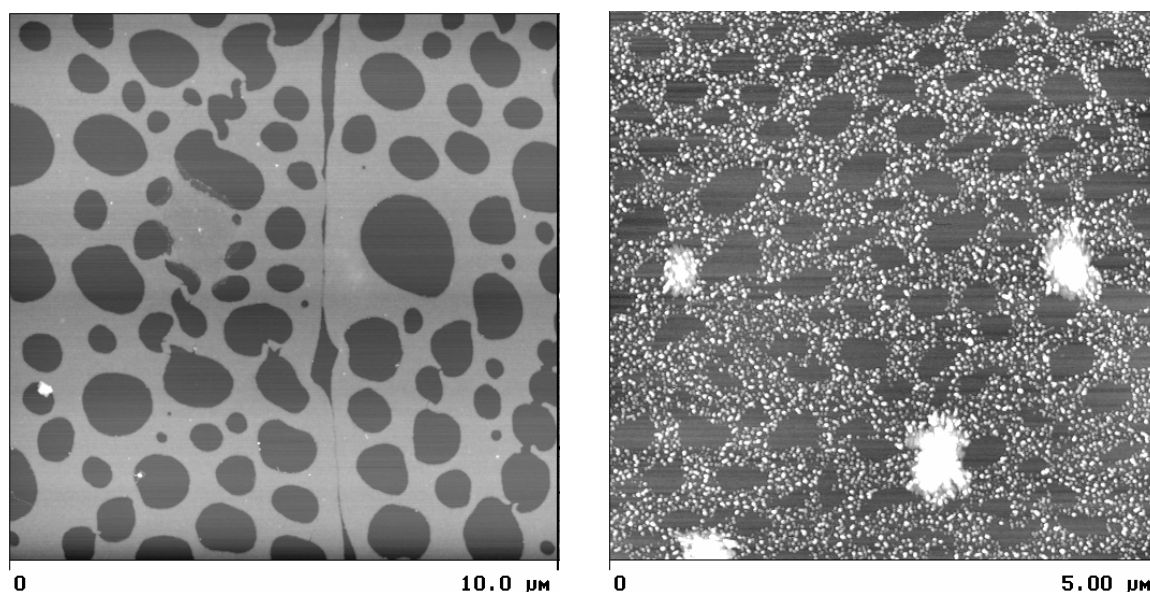


Abb. 3-4: AFM-Aufnahme einer PVP stabilisierten Clusterschicht direkt nach der Darstellung und nach 3 Tagen.

Da das eingesetzte PVP keine reaktiven Gruppen trägt, die mit dem Goldcluster in starke Wechselwirkung treten können, ist eine Zerstörung der Ligandhülle des Au₅₅-Clusters durch solche stark wechselwirkenden Gruppen ausgeschlossen, was den möglichen Einfluss weiter reduziert und somit lediglich das Lösungsmittel als Einflussgröße bestehen lässt.

3.2 Darstellung chemisch vernetzter Clusterlagen

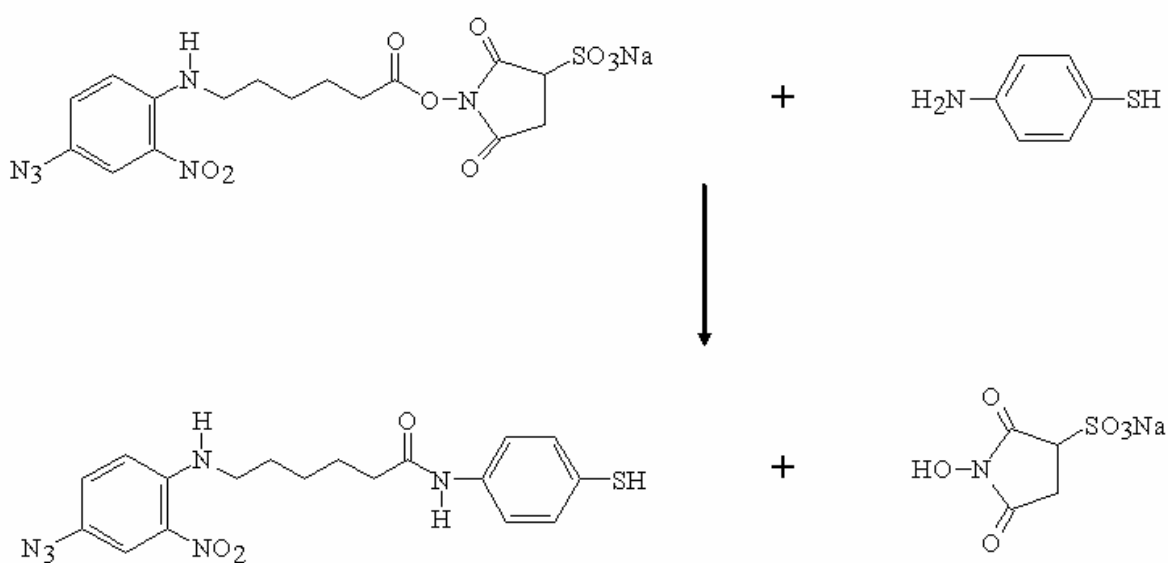
Die Darstellung von großflächigen Clustermonolagen ist wie in Abschnitt 3.1 gezeigt mit großen Problemen verbunden, insbesondere, da keine chemischen Wechselwirkungen zwischen den Clustern bestehen, sondern diese sich nur aufgrund des Bestrebens, dichteste Packungen zu bilden, zusammenfügen. Diese Ordnung wird dabei durch die geringsten äußeren Einflüsse wieder zerstört, was auch in Abb. (3-2) und (3-4) zu sehen ist, wo das Substrat nicht vollständig geschlossen mit einer Monolage bedeckt ist. Eine Übertragung einer solchen Monolage von einer flüssigen Oberfläche, die es erlaubt, dass sich ein solcher Clusterverbund überhaupt bildet, kann nicht ohne Einwirkung von Kräften geschehen. Dabei wird die gerade erzeugte Anordnung in den meisten Fällen wieder komplett oder zumindest zu großen Teilen zerstört.

Die einzige Möglichkeit, eine Clusterlage zerstörungsfrei auf ein beliebiges Substrat zu übertragen besteht darin, die Cluster noch auf der Flüssigkeitsoberfläche miteinander chemisch zu verknüpfen, um die vorhandene Position und den Zusammenhalt zu stabilisieren. Zu diesem Zweck ist es notwendig, den Au₅₅-Cluster mit Liganden zu substituieren, die eine solche Verknüpfung erlauben. Wichtig ist dabei, dass diese Reaktion gezielt ausgelöst werden kann und dafür keine weiteren Substanzen notwendig sind, die das sensible Clustersystem auf einer Flüssigkeitsoberfläche zerstören können. Dieses geschieht z.B. beim Arbeiten mit Crosslinkern auf Dithiolbasis, wie sie in Arbeiten von V. Thorma und O. Vidoni ^[95] Verwendung fanden. Die Möglichkeit der Wahl stellen demnach photochemisch vernetzbare Liganden dar, deren Synthese und Verwendung im Folgenden beschrieben wird.

3.2.1 Syntheseablauf bei der Darstellung von sulfo-SANPAH vernetztem Au₅₅-Cluster

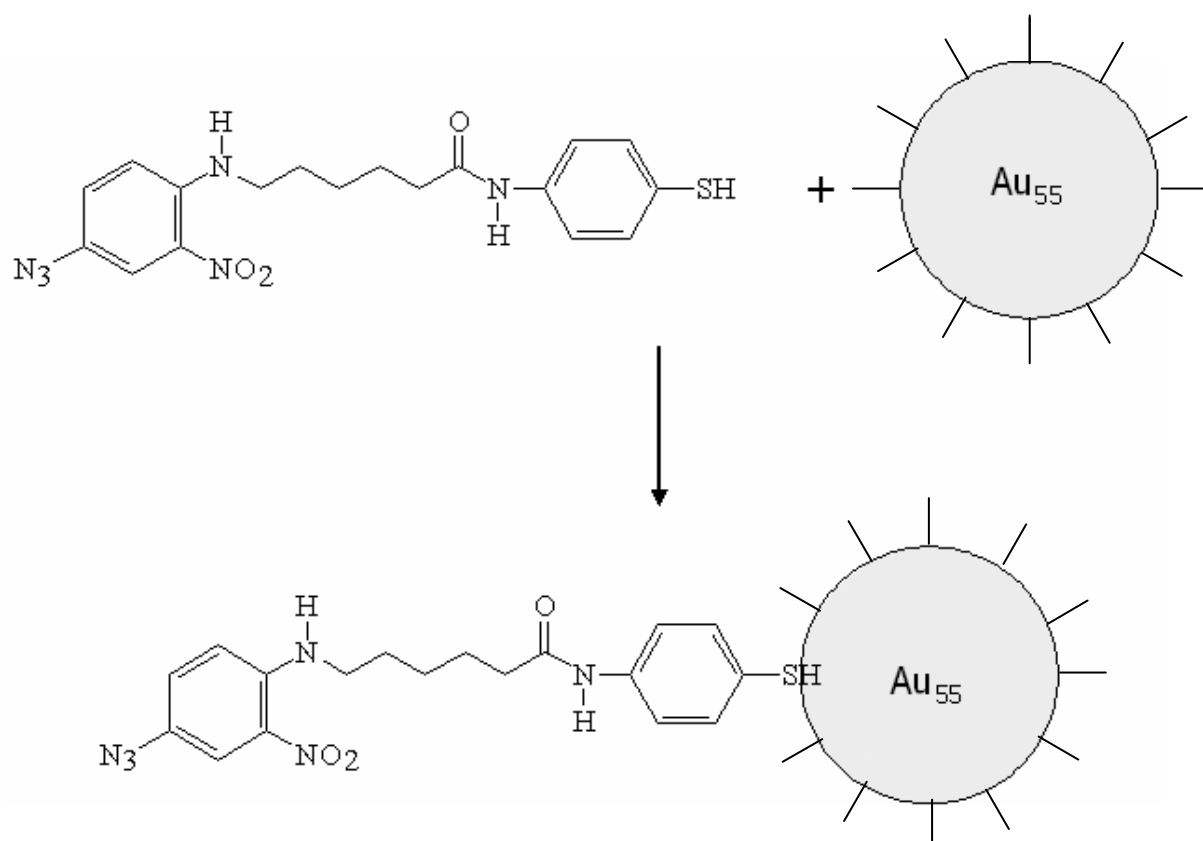
Bei sulfo-SANPAH handelt es sich um einen photochemisch aktiven, Aminogruppen-selektiven, biologischen Crosslinker. Dieses Molekül, welches kommerziell erwerblich ist und im biologischen Bereich eingesetzt wird, schien eine gute Ausgangssubstanz zu sein, um damit den Au₅₅-Cluster zu stabilisieren und zu vernetzen. Bereits im Jahr 2000 wurde sulfo-SANPAH als photochemischer Crosslinker für Partikel an der Universität von Tokio eingesetzt. In dieser Arbeit wurde die Vernetzung von 1 µm großen Polystyrenpartikeln durch sulfo-SANPAH zu stabilen freistehenden Anordnungen beschrieben.^[96]

Um diese Substanz als Liganden für den Au₅₅-Cluster verwenden zu können, musste zunächst eine Anbindung an den Goldcluster ermöglicht werden. Zu diesem Zweck wird sulfo-SANPAH mit Mercaptoanilin zur Reaktion gebracht. Die Aminogruppen-spezifische Seite des Crosslinkers reagiert dabei mit dem Amin und man erhält eine Verbindung (p-Mercaptobenzylimidyl-6-(4'-azido-2'-nitrophenyl-amino)-hexanoat, im Folgenden als Ligand 1 bezeichnet), die über eine Mercaptogruppe verfügt. Diese erlaubt einen quantitativen Ligandenaustausch am Au₅₅-Cluster aufgrund der Tatsache, dass die Au-S Bindung im Vergleich zur Au-P deutlich stärker ist.



3-1

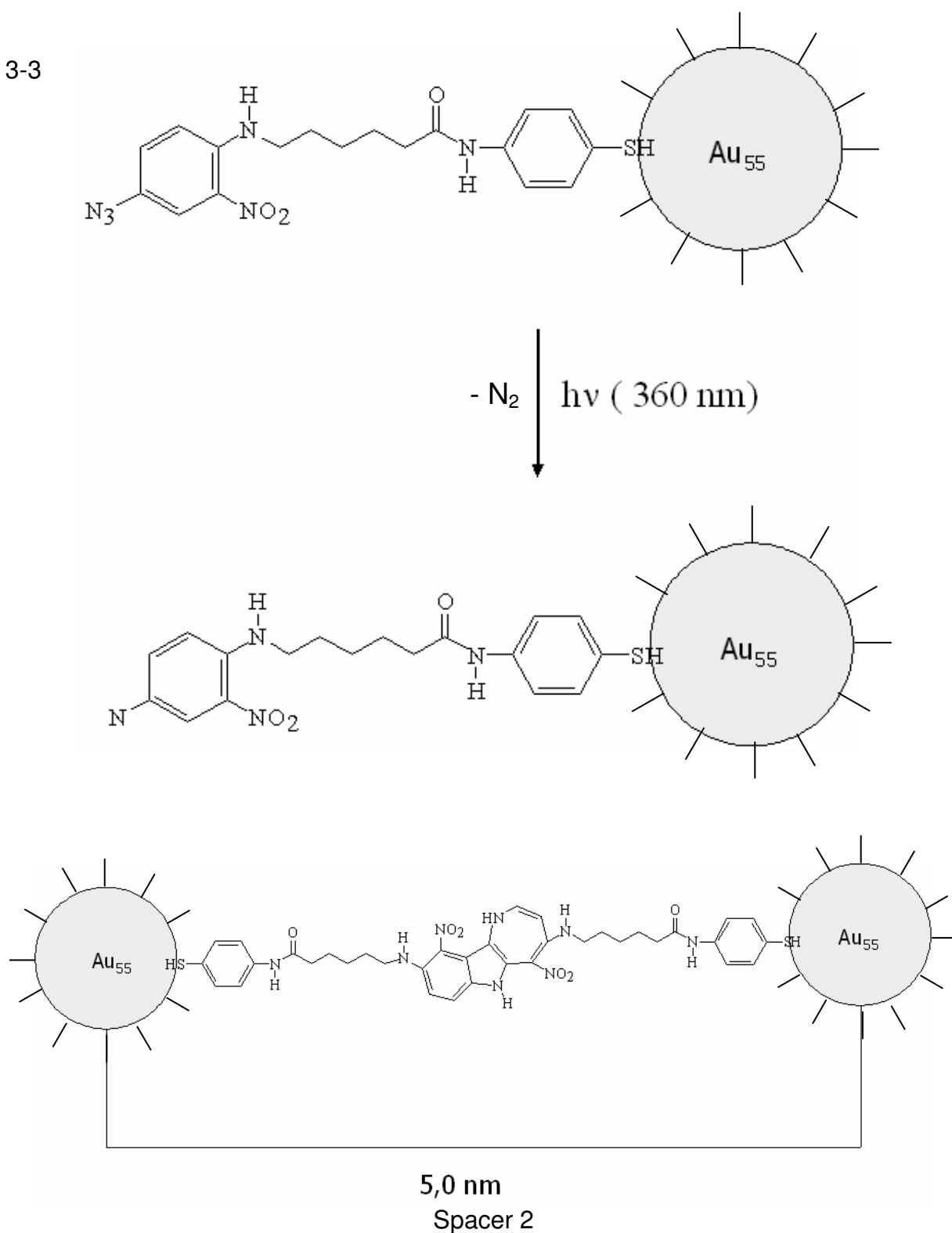
Mit Hilfe dieser Mercaptogruppe findet im nächsten Reaktionsschritt ein Ligandenaustausch am $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster statt.



3-2

Der sich bildende Cluster ist daraufhin fertiggestellt und kann zu Schichten geordnet und durch Blitzlichtphotolyse mittels des Azidosubstituenten vernetzt werden. Die zur Vernetzung benötigte Wellenlänge des Lichtes beträgt 360 nm.

3-3



In dieser Arbeit wurde der so erzeugte neuartige Cluster mittels Spincoating auf einen Siliziumwaver aufgebracht. Anschließend erfolgte mittels Blitzlicht die Einleitung der Polymerisation. Die erhaltene Schicht wurde im AFM untersucht

und ist unten dargestellt. Es zeigte sich, dass eine sehr homogene Schicht entstanden war, die nur wenige Fehlstellen aufwies. Höhenmessungen an diesen Fehlstellen zeigten eine Schichtdicke von 5,0 nm, was mit dem erwarteten Wert für eine Monolage übereinstimmt. (Abb. 3-5)

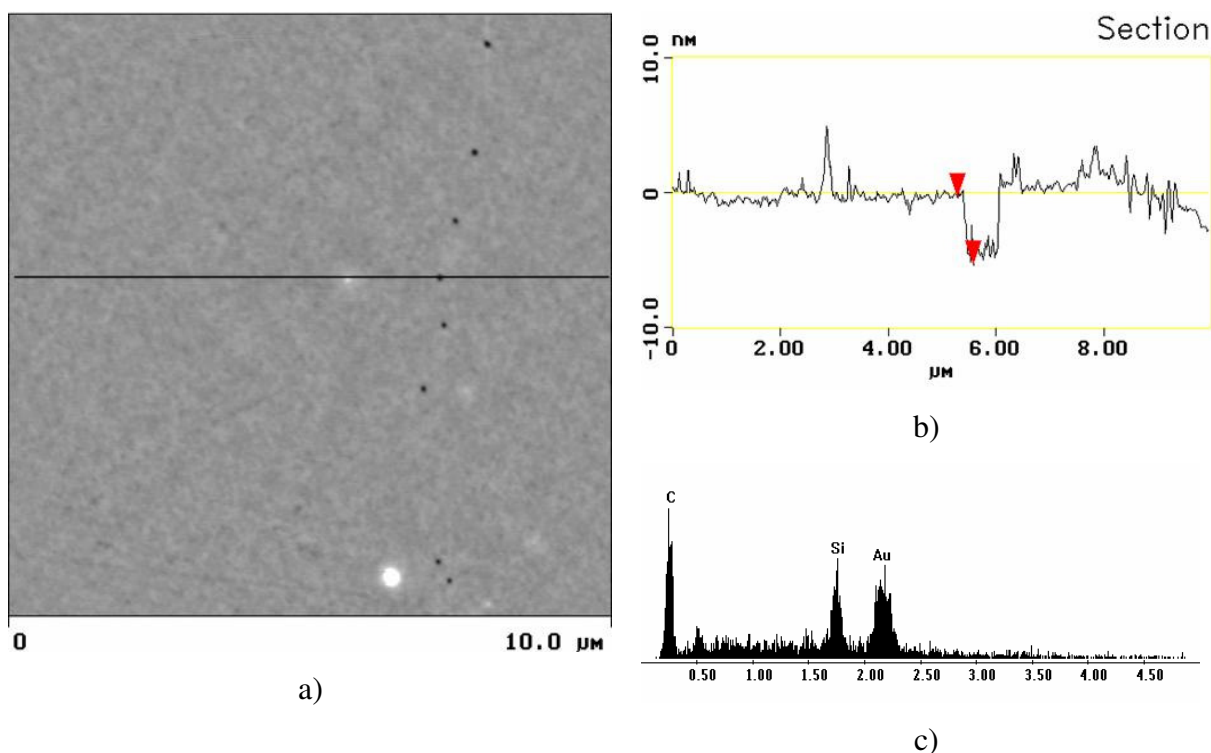


Abb. 3-5: a) AFM-Aufnahme der Clustermonolage

b) Höhenprofil der Probe

c) EDX-Spektrum der Clustermonolage, die dafür zusammengesoben wurde

Dass der Au_{55} -Cluster durch die Umsetzung mit dem neuen Liganden seine Größe nicht verändert hat, wird durch eine TEM-Aufnahme einer Multilage, die durch Blitzlichtphotolyse und anschließendes Eintrocknen auf einer Wasseroberfläche erzeugt wurde, bewiesen. (Abb. 3-6) Das abgebildete EDX-Spektrum wurde an der im AFM untersuchten Monolage, die sich auf einem Siliziumwafer befindet, mit Hilfe eines REM aufgenommen. Da die Schichtdicke sehr dünn ist und kein ausreichendes Signal bot, wurde zu diesem Zweck die Schicht mit Hilfe der AFM-Spitze zusammengesoben.

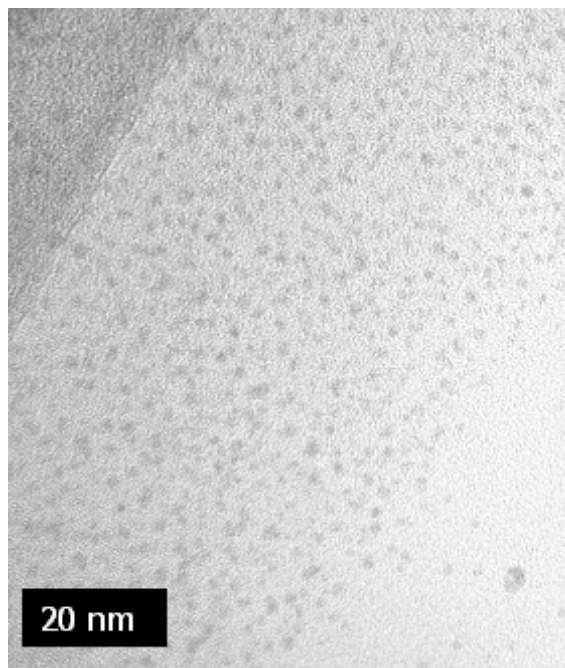


Abb. 3-6: TEM-Aufnahme eines dünnen Randbereiches der Clustermultischicht, die durch eintrocknen auf einem Temgrid erzeugt wurde

Eine Überprüfung der Clusterabstände der Monolage im TEM war nicht möglich, da die dort verwendeten Grids, die eine Durchstrahlung im Gegensatz zum Siliziumwafer erst ermöglichen, nicht zum Spincoating geeignet sind. Auch war in unserem Institut kein Equipment vorhanden, das eine Präparation der Wafer für die Durchstrahlung im TEM ermöglicht hätte.

Die folgende Abbildung (3-7) zeigt die Struktur der dargestellten vernetzten Clustermonolage. Das Spacermolekül (Spacer 2) vernetzt dabei den Cluster mit dem Rekordabstand von 3,8 nm. Die Höhe von 5 nm, die mit der Schichtdicke übereinstimmt, wird durch Liganden (Ligand 3) hervorgerufen, die senkrecht zur Monolage stehen und dadurch zustande kommen, dass sich das aus der Stickstoffabspaltung erhaltene Nitren in Luft umlagert, wie es in Reverenz [97] beschrieben ist.

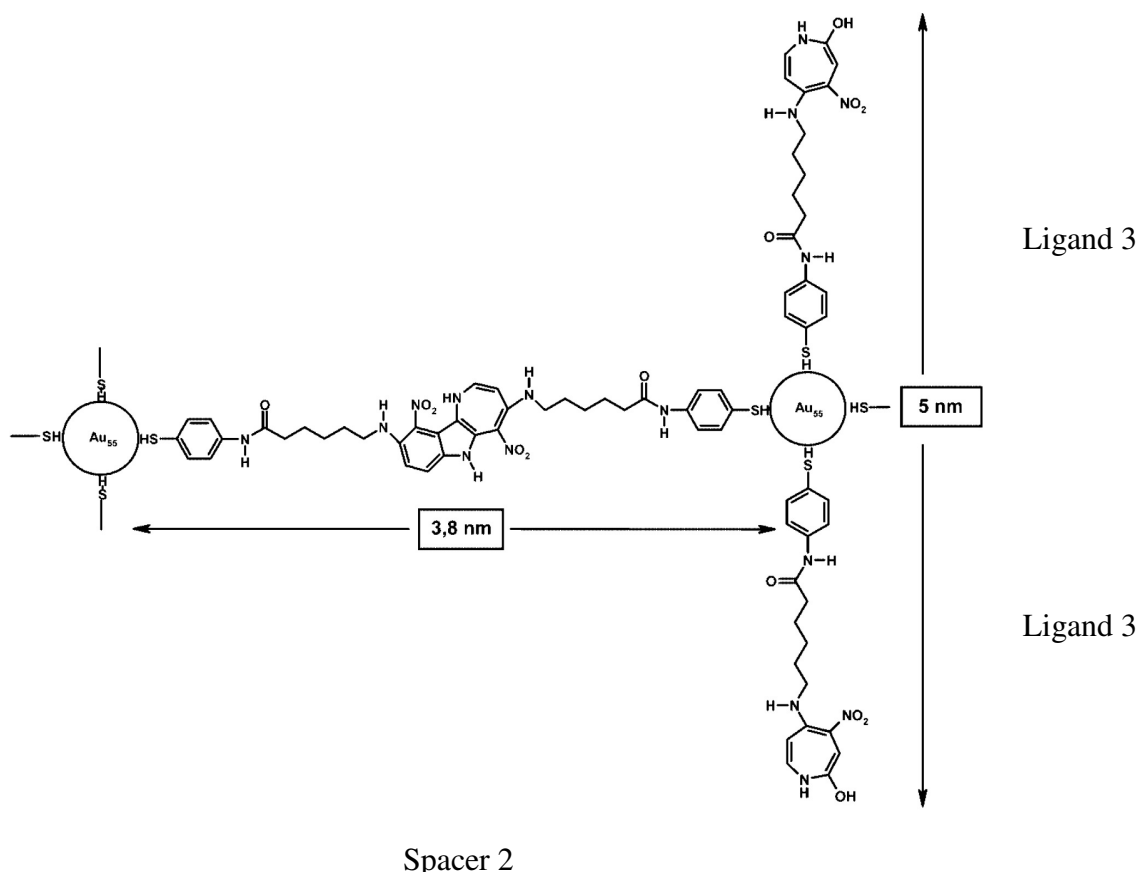


Abb. 3-7: Schichthöhe und Cluster-Cluster-Abstand bei vernetztem Au_{55} -Cluster [97]

Der verwendete Crosslinker sulfo-SANPAH zeigte während der Anwendung gravierende Nachteile. Ein wichtiger Punkt war die Reinheit des Ausgangsproduktes. Da dieses nicht in hochreiner Form zu erhalten war, konnten keine NMR-Messungen, abgesehen von dem dabei zusätzlich auftretendem Problem des Lichtes, durchgeführt werden, die eine 100 proz. Umsetzung zur Mercaptoverbindung angezeigt hätten. Auch auf eine Ausbeutebestimmung musste verzichtet werden, da die Ausgangsverbindung nur im mg Maßstab erhältlich war, zudem sehr teuer ist und somit zu 100 % der Clustersynthese zugeführt werden musste. Ein weiteres noch wichtigeres Problem wurde durch die polymerisationsauslösende Wellenlänge von 360 nm hervorgerufen. Da diese Wellenlänge in natürlichem wie künstlichem Licht vorhanden ist, muss die gesamte Synthese in einer Dunkelkammer durchgeführt werden. Dieses stellt für industrielle Fertigungsverfahren sicherlich kein Problem dar, konnte aber in

unserem Institut nicht zu einhundert Prozent Anwendung finden. Neben den vorhandenen Schwierigkeiten beim Arbeiten unter permanentem Rotlicht, konnten Anlagen wie Langmuir-Blodgett-Tröge, Spinncoater, NMR und weitere nicht in die Dunkelkammer transferiert werden, um die angestrebten Lagen zu bilden bzw. Reaktionsabläufe zu untersuchen. Beim Spinncoaten konnte die frühzeitige Lichteinwirkung auf den Liganden noch weitgehend vermieden werden, indem aus einer lichtundurchlässigen Spritze der Cluster aufgegeben wurde und während des nur 1 min dauernden Prozesses die Probe vor Lichteinfluss durch Abdecken weitgehend geschützt werden konnte. Das sicherlich bessere Verfahren zu Erzeugung geordneter Schichten im Langmuir-Blodgett-Trog war allerdings mit diesem Liganden unmöglich, da er hier einer Belichtungszeit von ca. 30-60 min ausgesetzt würde, bevor die Schichtbildung abgeschlossen ist. In dieser Zeit ist selbstverständlich ein Grossteil der photoaktiven Gruppen abreagiert, so dass es zu keiner Vernetzung der Cluster mehr kommen kann, was ja der Sinn der Liganden ist. Aus diesem Grund musste ein Ligand gefunden werden, der photochemisch vernetzbar ist, aber zur Radikalbildung UV-Strahlung benötigt, die nicht im natürlichen Licht vorhanden ist. Die Wahl fiel dabei auf Vinylsilsesquioxane, die genau diese Eigenschaft besitzen und zudem einen starren Liganden darstellen, der den Abstand zwischen den einzelnen Clustern vom Wert des bekannten Triphenylphosphan-stabilisierten Clusters deutlich verschiebt.

3.2.2 Synthese von Silsesquioxanliganden

Octavinylsilsesquioxan stellt aufgrund seiner Anregungswellenlänge zur Polymerisation von ca. 180 nm einen Liganden dar, der genau den Wünschen zur Lösung der oben genannten Probleme entspricht. Zudem haben frühere Arbeiten von R. Pugin ^[98] gezeigt, dass mit thioifunktionalisierten Silsesquioxanen ein vollständiger Ligandenaustausch möglich ist. Dabei entstehen Cluster mit einer gegenüber Triphenylphosphan-stabilisierten Au₅₅-Clustern deutlich vergrößerten Ligandenhülle. Diese sind in unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Hexan löslich, was ein gutes Aufspreiten der Cluster auf einem LB-Trog ermöglichen sollte, bleiben zudem über mehrere Monate in Lösung stabil und zersetzen sich nicht wie Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ binnen weniger Stunden.^[98] Ein weiterer Punkt, der für die Verwendung von Silsesquioxanen als Liganden spricht, ist die Tatsache, dass Arbeiten bekannt sind, bei denen Silsesquioxane zu stabilen Polymeren bzw. Copolymeren verknüpft wurden.^[99-101] Dieses lässt die Hoffnung zu, dass im Falle einer erfolgreichen Anbindung eines polymerisierbaren Silsesquioxans an den Cluster eine kovalente Verknüpfung von Clustern möglich sein sollte. Um eine Anbindung an den Au₅₅-Cluster zu ermöglichen und einen Ligandenaustausch zu vollziehen, ist es unumgänglich, den Silsesquioxanrückgrat an genau einer Stelle mit einer für die Anbindung an den Au₅₅-Cluster geeigneten reaktiven Gruppe zu substituieren.

Das in Abb. 3-8 gezeigte Heptavinylmercaptopropyl-silsesquioxan (Vinyl₇Si₈O₁₃C₃H₆SH) stellt die ideale Verbindung für diesen Zweck dar. Es besitzt genau eine Mercaptogruppe, die ideal für den Ligandenaustausch am Goldcluster geeignet ist und zudem 7 Vinylgruppen, die bei einer Wellenlänge von 180 nm zur Polymerisation angeregt werden können.

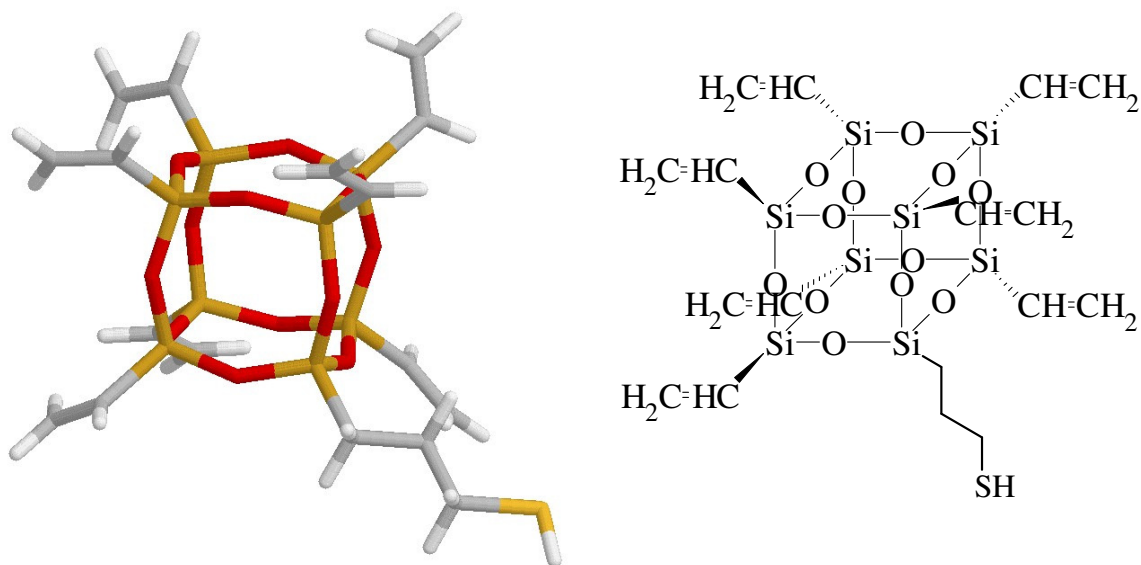
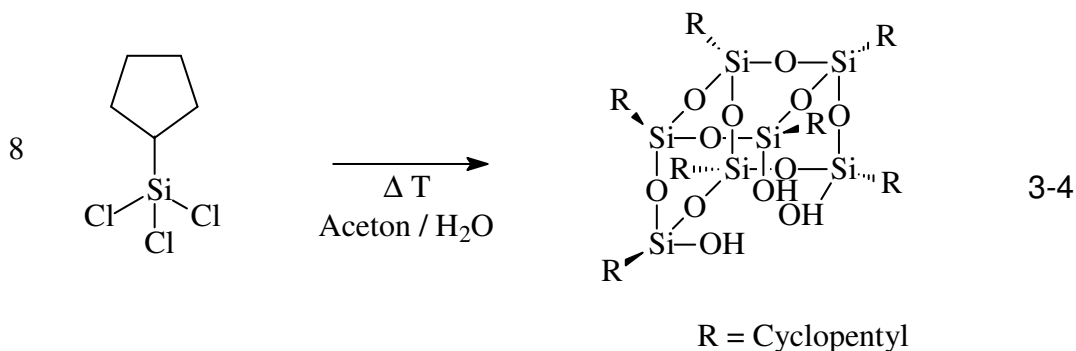
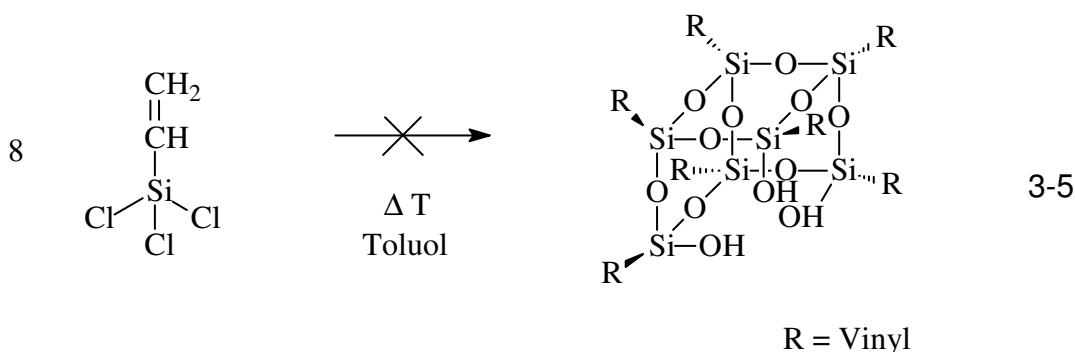


Abb. 3-8: Molekulares Model und Formel von Heptavinylmercaptopropylsilsesquioxan ($\text{Vinyl}_7\text{Si}_8\text{O}_{13}\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}$)

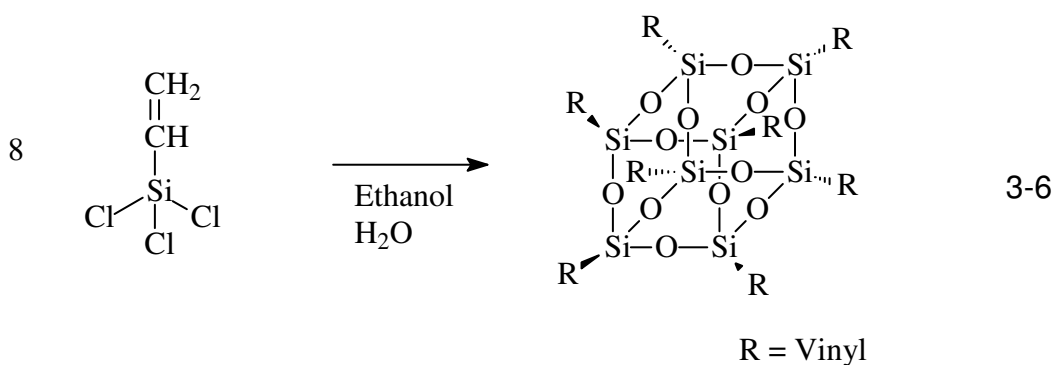
Die Darstellung sollte nach dem schon mehrfach benutzten Schema erfolgen: zunächst wird ein unvollständig kondensierter Silsesquioxan Käfig synthetisiert, der dann mit einer Verbindung geschlossen wird, die die zur Bindung an den Cluster benötigte funktionelle Gruppe trägt.^[98,102] Bereits seit dem Jahr 1991 hat F. J. Feher eine Reihe von unterschiedlichsten unvollständig kondensierten Silsesquioxanen synthetisiert.^[69,103-105] Die unten gezeigte Synthese von cyclopentylsubstituiertem Silsesquioxan wurde von R. Puguin dazu genutzt, einen neuen Liganden für den Goldcluster zu synthetisieren und diesen damit zu stabilisieren.^[98]



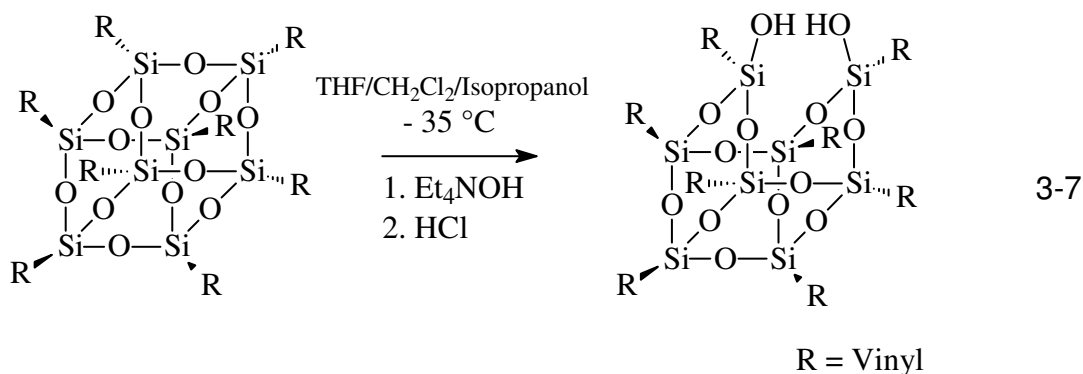
Dieser Syntheseweg konnte aber in der vorliegenden Arbeit nicht angewandt werden, da Vorarbeiten gezeigt hatten, dass kein stabiles Heptavinyl-trihydroxy-silsesquioxan erhalten werden konnte.^[106]



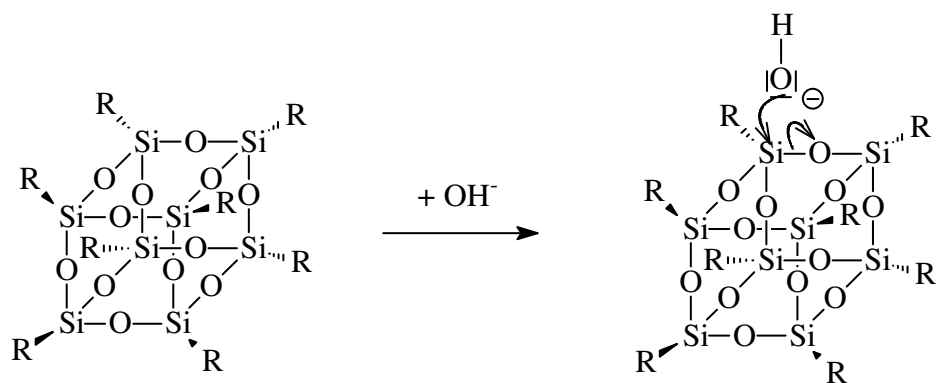
Bis zum heutigen Tage ist in der Literatur noch kein Trisilanolsilsesquioxan bekannt, welches organische Reste besitzt, die eine Doppelbindung enthalten, welche man zu einer Vernetzung verwenden könnte. Laut Aussage von F. J. Feher sind Silsesquioxane mit sp^2 hybridisiertem Kohlenstoff im organischen Rest R als Triole nicht stabil. Damit scheint keine Synthese der Moleküle möglich. Es besteht aber die Möglichkeit, statt einen Silsesquioxan Käfig mit geöffneter Ecke zu synthetisieren (3-5), einfach eine Käfigkante eines zuvor komplett geschlossen synthetisierten Silsesquioxan Käfigs (3-6) zum Disilanol zu öffnen (3-7), welches stabil ist.



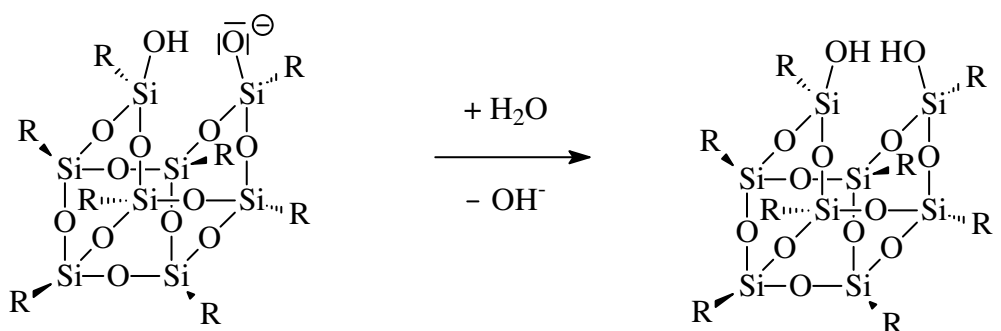
Im Falle des Octavinyl-dihydroxysilsesquioxans ist die Synthese dieser Verbindung in der Dissertation von K.D. Wyndham beschrieben.^[107]



Der Mechanismus dieser Öffnungsreaktion ist in Formel 3-8 gezeigt. Dabei handelt es sich um eine basenkatalysierte Hydrolyse des Silsesquioxankäfigs. Diese wird bei tiefen Temperaturen ausgeführt, da die Reaktion sonst zu schnell und unspezifisch ablaufen würde, was die komplette Zersetzung des Silsesquioxankäfigs zur Folge hätte. Das verwendete Lösungsmittelgemisch ist so zusammengesetzt, dass alle verwendeten Komponenten eine einphasige Lösung bilden. Als Base wird eine wässrige Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung verwendet. Diese hatte sich in der Dissertation von K.D. Wyndham als ideal im Löslichkeitsverhalten und der Reaktivität erwiesen. Den Endpunkt dieser katalytischen Hydrolysereaktion stellen die Zugabe von Salzsäure und das gleichzeitige Erwärmen auf Raumtemperatur dar. Die Salzsäure dient dazu, die zuvor eingesetzte Base zu neutralisieren.

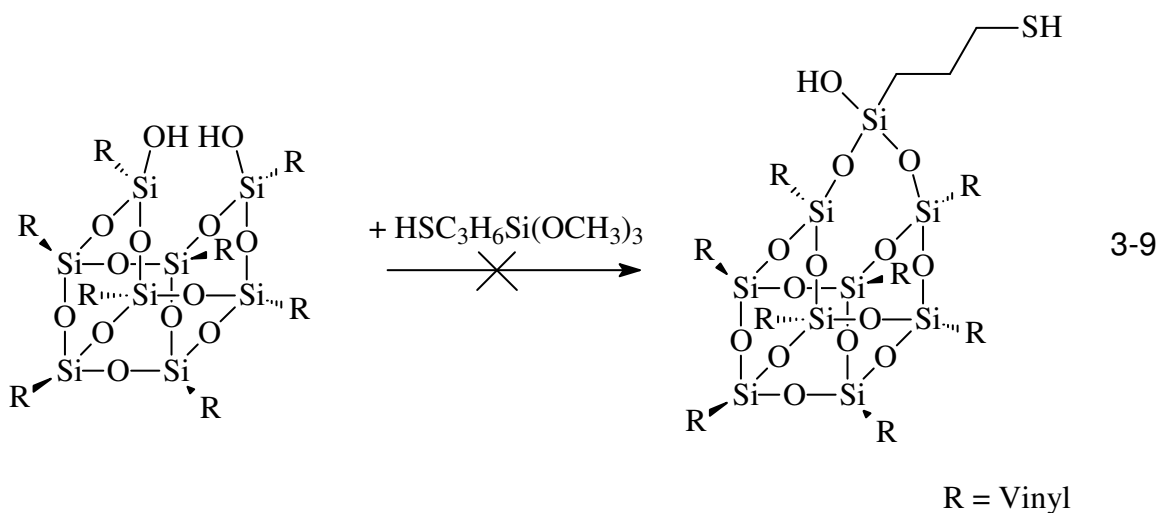


3-8

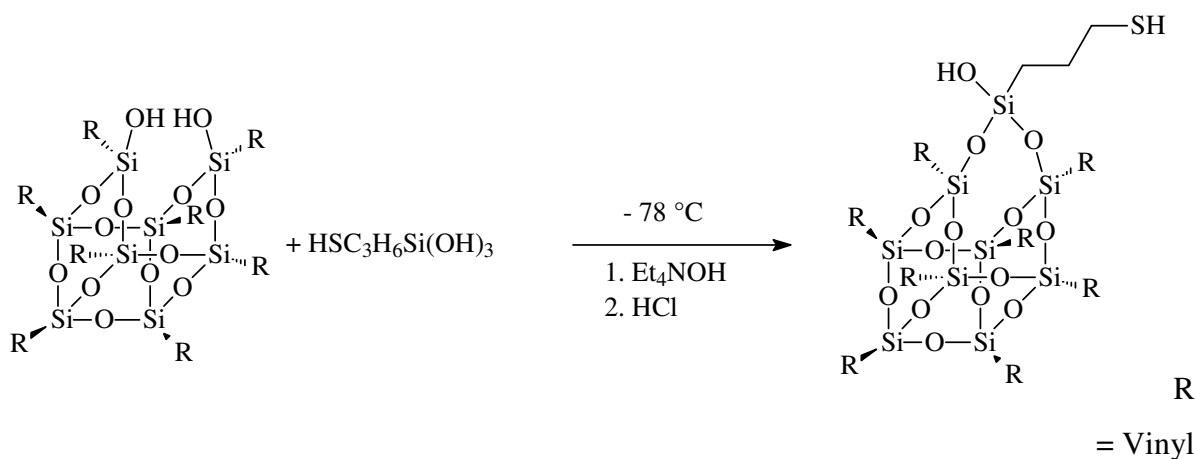


R = Vinyl

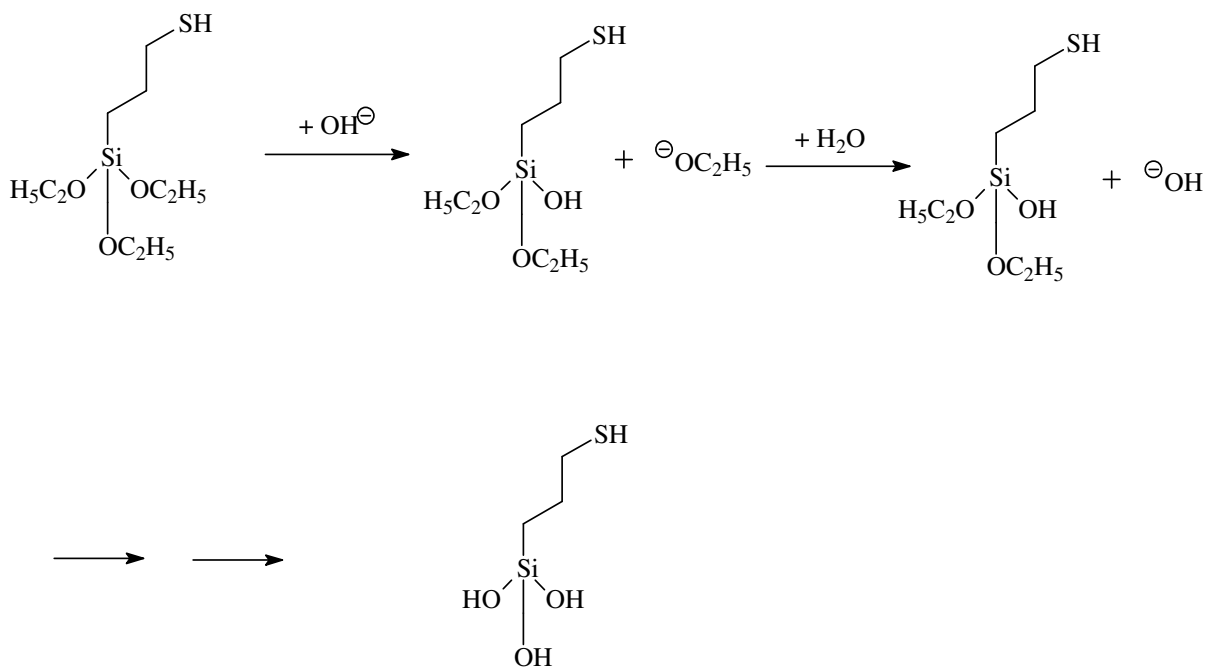
Nach Erhalt des Disilanols ($\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH}_2)$) erfolgt im nächsten Reaktionsschritt das Schließen des Silsesquioxankäfigs. Dieses führt - wie in der folgenden Reaktionsgleichung gezeigt - zur Bildung eines Silsesquioxans mit 9 Siliziumatomen, die einen Käfig bilden. Mechanistisch handelt es sich bei dieser Reaktion um eine Kondensation unter Freisetzung von Methanol. Verwendet man hierfür ein Trimethoxy- bzw. Triethoxysilan, so wird neben der gewünschten Kohlenstoffkette mit Mercaptogruppe in Endposition noch eine Hydroxygruppe eingeführt, die aber für die Umsetzung mit dem Goldcluster keine Rolle spielen sollte. Diese Hydroxygruppe bildet sich dabei durch Hydrolyse der dritten Methoxygruppe, die am Dihydroxysilsesquioxan keinen Reaktionspartner mehr findet.



Eigene Versuche am Institut für Chemie an der Universität von Kalifornien in Irvine gingen demnach auch in die Richtung, den vorher geöffneten Octavinylsilsesquioxan Käfig mit Trimethoxy-mercaptopropylsilan zu schließen (3-9). Schnell konnte dabei festgestellt werden, dass es auf diese Weise nicht möglich war, zum gewünschten Produkt zu gelangen, da die eingesetzte Base die Öffnungsreaktion des Käfigs stärker katalysierte als dessen Schließen. Eine Lösung dieses Problems wurde durch folgenden Reaktionsweg gefunden. Zunächst lässt man das Trimethoxy-mercaptopropylsilan 2,5 Stunden mit einer wässrigen Lösung von NEt_4OH (35 %) bei einer Temperatur von 18 °C in 1:1:1 THF/ CH_2Cl_2 /Isopropanol reagieren. Dadurch kommt es zur Aktivierung des Silans (3-11). Anschließend vereinigt man diese Lösung mit einer weiteren, bestehend aus $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{vinyl})_8$ im selben Lösungsmittelgemisch, die mittels eines Kältebades auf -35 °C gekühlt ist. Die nun beginnende Käfigöffnung findet damit in Anwesenheit des aktivierten Silans statt (3-10). Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wird die Reaktion durch Zugabe von HCl beendet. Eine längere Reaktionszeit würde zu einer Vielzahl von unerwünschten Nebenprodukten führen und den Anteil an monosubstituiertem Silsesquioxan nicht erhöhen. Die Aktivierung des Silans kann dabei so verstanden werden, dass - wie in Formel 3-11 - gezeigt, die Methoxygruppen des Silans gegen Hydroxygruppen ausgetauscht werden. Damit kann die anschließende Kondensationsreaktion beschleunigt werden, da Wasser im Gegensatz zu Methanol eine bessere Abgangsgruppe darstellt.



3-10



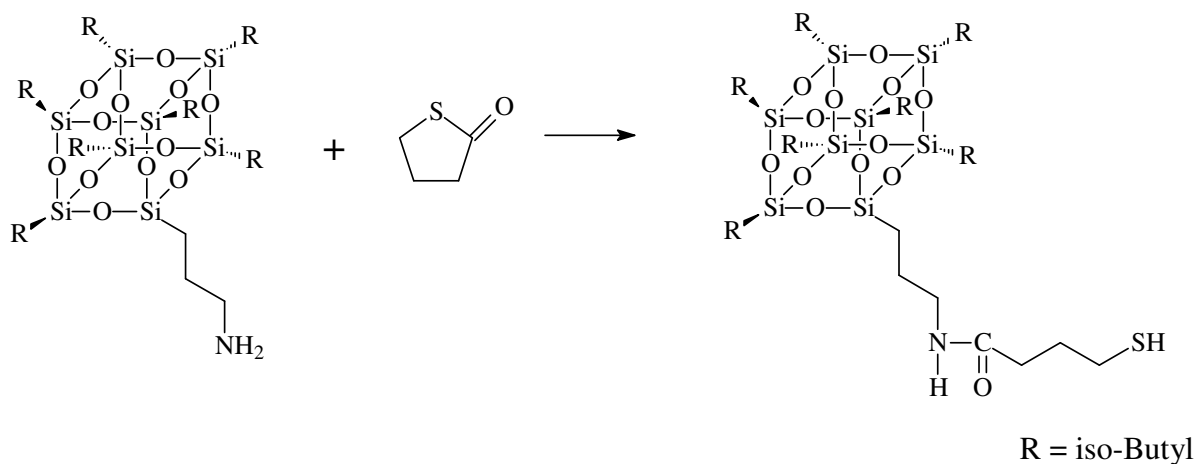
3-11

Das in dieser Reaktion synthetisierte Mercaptopropyl-octavinyl-silsesquioxan stellte sich als sehr reaktiv und lichtempfindlich heraus. Bereits während der vierstündigen Reaktion war das Produkt zu 100 % polymerisiert und damit vollständig unlöslich geworden.

Die Lösung dieses Problems lag in der Wahl einer anderen funktionellen Gruppe am Silsesquioxan. Als solche kam die Aminogruppe in Frage, da deren Stabilität bekannt war. Zudem kann ein freies Amin in einer einfachen Reaktion mit γ -

Butyrocaprolactam zu einer Mercaptoverbindung umgesetzt werden. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, dass zunächst in der Tieftemperaturreaktion das stabile Amin gebildet wird. Dieses kann dann durch Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss mit γ -Butyrocaprolactam zur entsprechenden Mercaptoverbindung umgesetzt werden kann. Ein solch simpler Syntheseaufbau ist dann einfach in einer Dunkelkammer oder in einem abgedunkelten Gefäß möglich.

Um die Durchführbarkeit dieser Additionsreaktion bei einem aminsubstituierten Silsesquioxan zu beweisen, wurde in einem Versuch die 100 proz. Umsetzung von $i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{13}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ mit γ -Butyrocaprolactam zu $i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{13}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOC}_3\text{H}_6\text{SH})$ innerhalb von 24 h gezeigt. Das $i\text{Bu}_7\text{T}_8(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ war im Labor von Prof. Feher als Laborvorrat vorhanden und sollte ähnliches Reaktionsverhalten wie das gewünschte $\text{V}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOC}_3\text{H}_6\text{SH})$ zeigen. In den Massenspektren (Abb.3-9) ist durch den Vergleich mit simulierten Spektren zu erkennen, dass das gewünschte Produkt - $i\text{Bu}_7\text{Si}_8\text{O}_{13}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOC}_3\text{H}_6\text{SH})$ - erhalten wurde. Somit kann dieser Reaktionsweg auch für das Octavinylsilsesquioxan als Lösungsweg zur Darstellung der Mercaptoverbindung betrachtet werden.



3-12

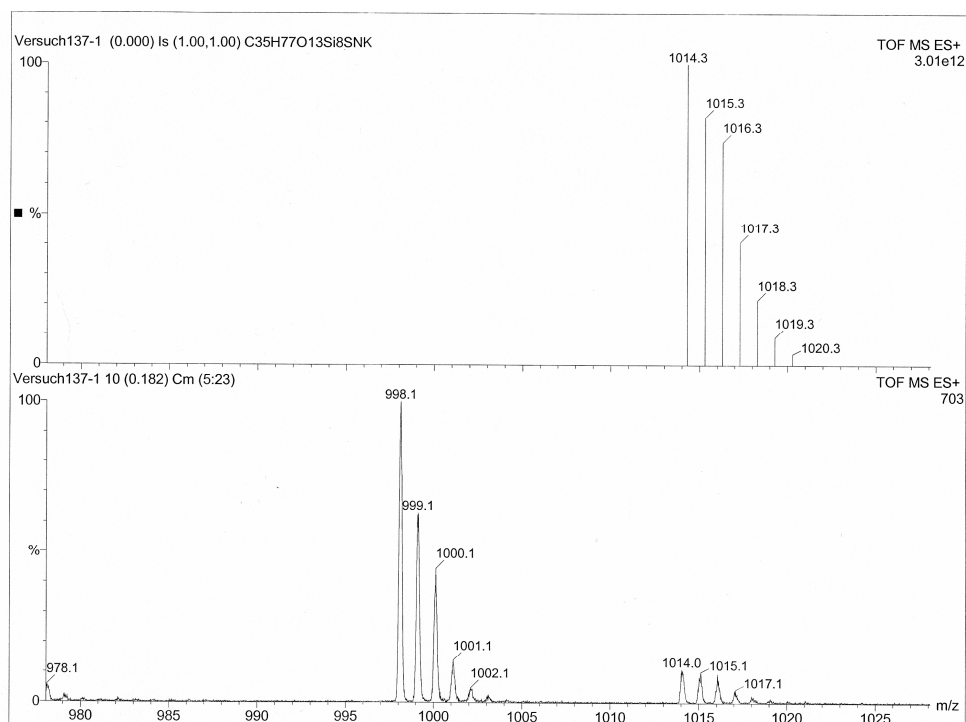
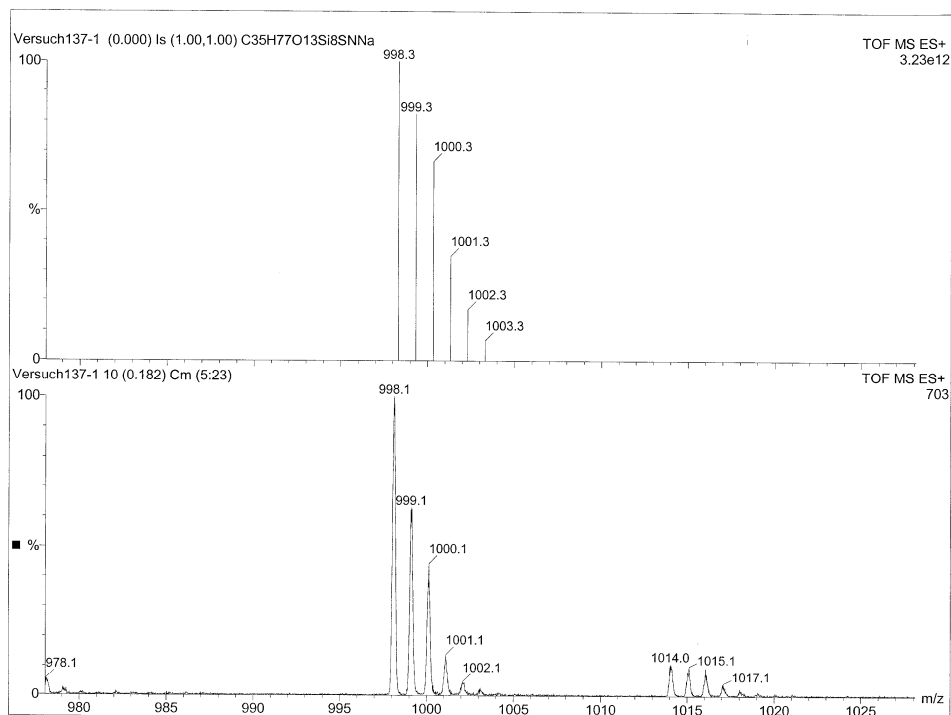
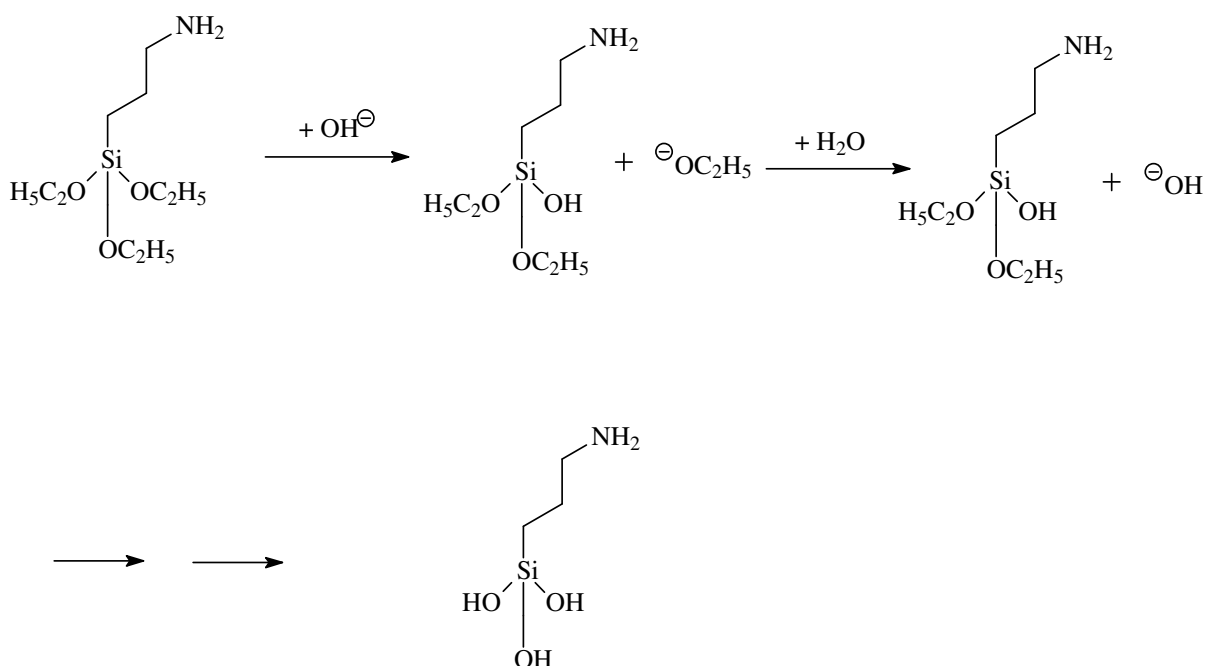


Abb. 3-9: Massenspektrum von $[iBu_7Si_8O_{13}(C_3H_6NH_2)]Na^+$ und $[iBu_7Si_8O_{13}(C_3H_6NH_2)]K^+$ jeweils mit dem simulierten Spektrum oben und dem gemessenen unten

Die beiden Spektren zeigen zum einen die Anwesenheit von Natrium- und zum anderen von Kaliumionen. Dies ist auf die Verwendung der Elektrosprayionisationsmethode zurückzuführen und wurde in Kapitel 2.4.3 bereits erklärt.

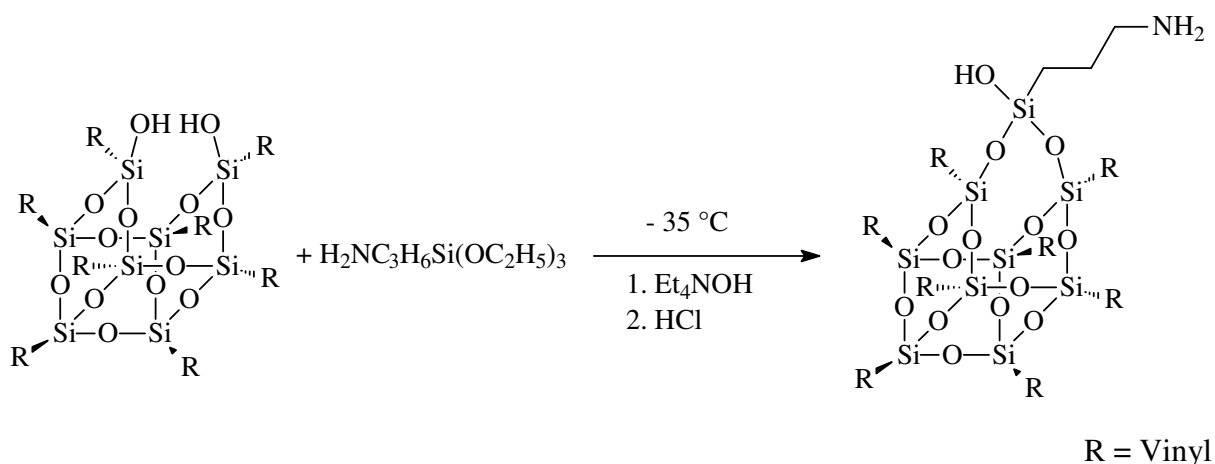
Da sich die Umsetzung von aminosubstituierten Silsesquioxanen mit γ -Butyrocaptoprolactam zur Mercaptoverbindung als erfolgreich gezeigt hatte, wurde die Synthese von $V_8T_9(OH)(C_3H_6NH_2)$ durchgeführt. Die Versuche haben dabei gezeigt, dass die Bildung von $V_8T_9(OH)(C_3H_6NH_2)$ ebenfalls nur dann möglich ist, wenn das zum Abfangen des $V_8T_8(OH)_2$ eingesetzte $Si(EtO)_3(C_3H_6NH_2)$ zunächst 2,5 Stunden mit Et_4NOH bei max. 20 °C reagiert, um aktiviert zu werden. Dass in diesem Fall die Triethoxyverbindung gewählt wurde, lag an der schnelleren Verfügbarkeit dieser Verbindung. Spätere Versuche, die Ausbeute durch die Verwendung der Trimethoxyverbindung zu steigern, zeigten allerdings keine Verbesserung.



3-13

Nach der Aktivierung kann das $Si(OH)_3(C_3H_6NH_2)$ aus der Öffnungsreaktion des $Vinyl_8Si_8O_{13}$ zum $Vinyl_8Si_8O_{12}(OH)_2$ zugesetzt werden. Es entsteht dabei in ca. 5-

10 proz. Ausbeute das gewünschte $\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$, welches in dieser Arbeit zum ersten Mal erfolgreich dargestellt wurde.



3-14

Wurde die Aktivierungsreaktion des Silans bei höheren Temperaturen durchgeführt, konnte überhaupt kein Produkt erhalten werden. Allerdings ist es auch so nicht gelungen, das $\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ in reiner Form zu erhalten, da alle Versuche der Chromatographie fehlgeschlagen sind und immer mit einer Unlöslichkeit des Produktes auf der Säule bzw. dessen Zersetzung endeten.

Das in Abb. (3-10) dargestellte Massenspektrum zeigt das bei der Reaktion entstandene $\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ und das parallel gebildete $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$.

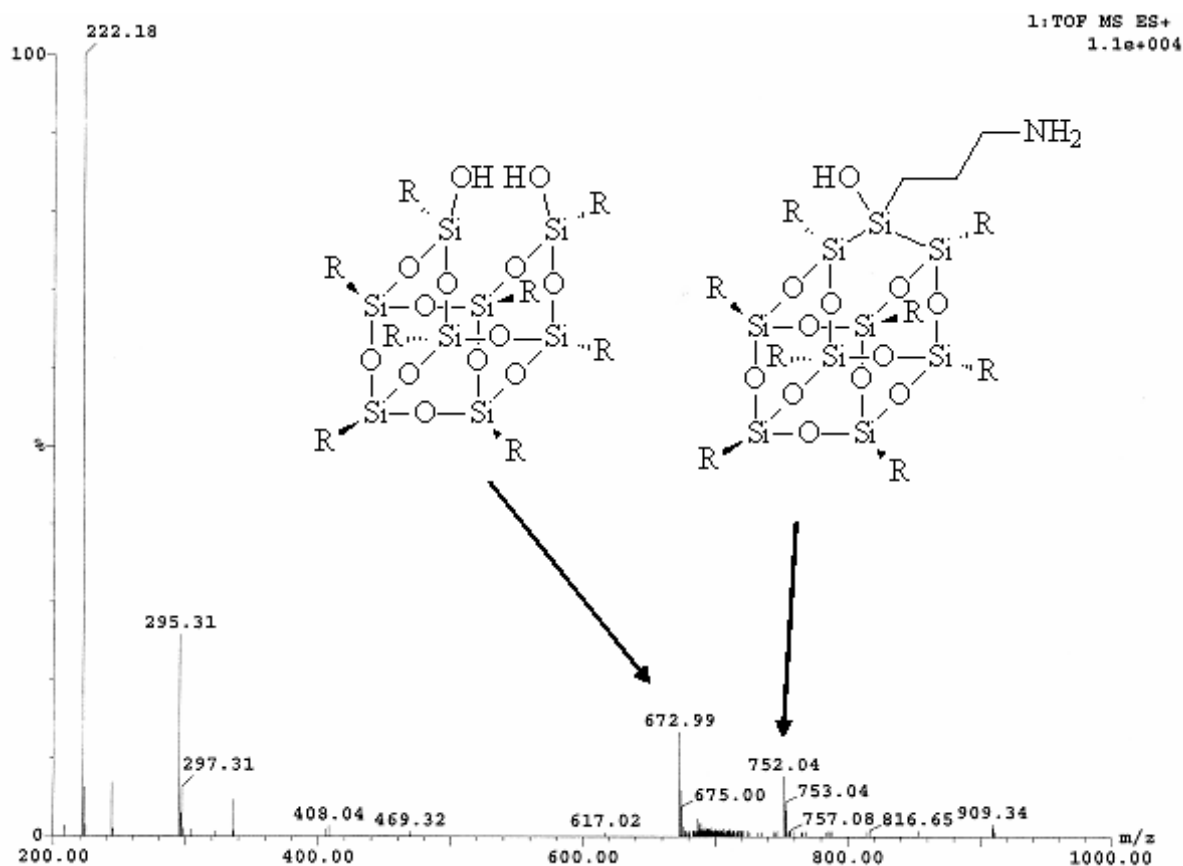


Abb. 3-10: Massenspektrum von Vinyl₈Si₉O₁₄(OH)(C₃H₆NH₂) und des parallel gebildeten Vinyl₈Si₈O₁₂(OH)₂

Das unten abgebildete Massenspektrum (3-11) - ebenfalls gemessen mittels ESI-TOFF-MS - zeigt im Vergleich zum darunter befindlichen simulierten Spektrum keine Abweichung bezüglich der Lage und Isotopenverteilung und steht somit als Beweis für die erfolgreiche Synthese. Die Untersuchung mittels NMR ist nicht möglich, da nur bei einer absolut reinen Probe im ²⁹Si-Spektrum das Signal des substituierten Si-Kerns sichtbar ist und ansonsten im Rauschen untergeht. Bei einem Anteil von 10 % beträgt die Intensität des Si-Atoms, welches die Aminopropylgruppe trägt, nur 1/89 im Vergleich zu den Si-Atomen mit Vinylgruppe. Es kommt hinzu, dass die allgemeine Intensität für ²⁹Si im NMR mit der von ¹³C vergleichbar ist und nur dem 3,69*10⁻⁴ fachen der Intensität von ¹H entspricht, wobei im ¹H-Spektrum noch ein solcher Nachweis möglich ist, wie das in Abb. (3-12) gezeigte ¹H-Spektrum veranschaulicht.^[108]

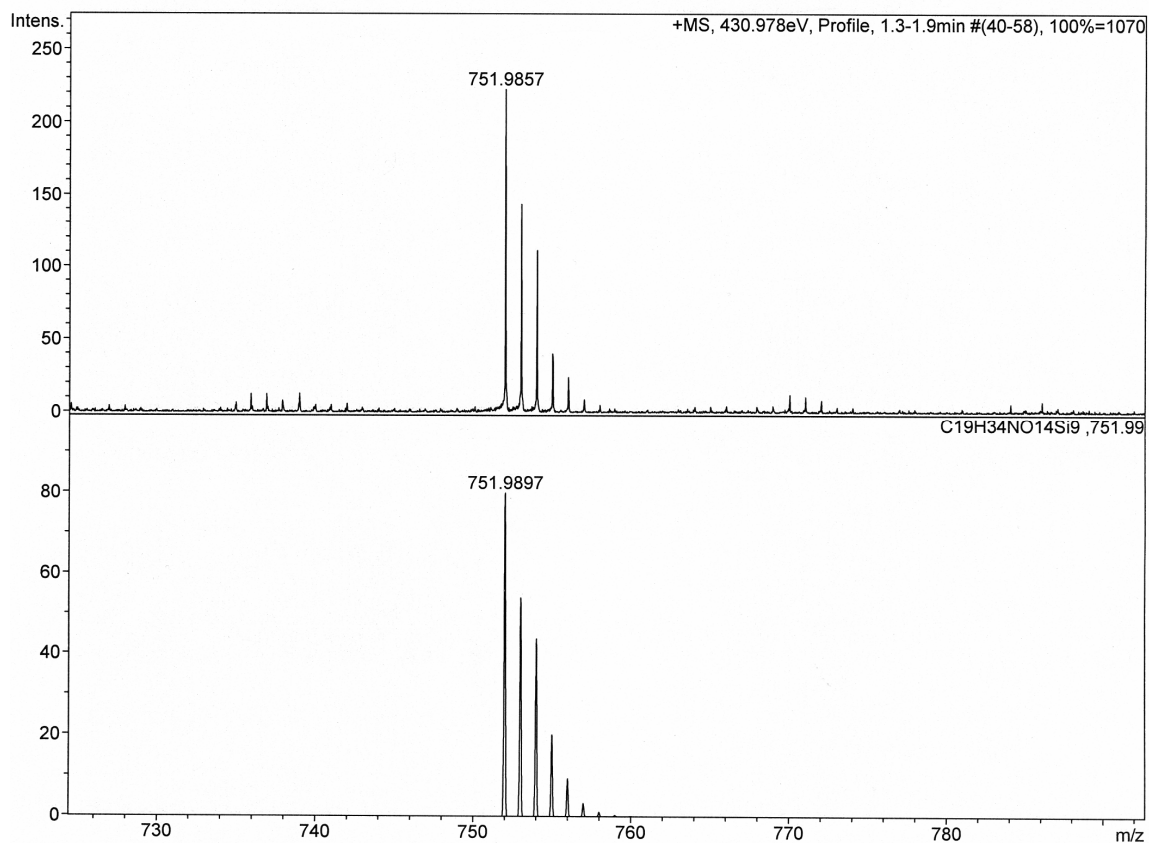


Abb. 3-11: Massenspektrum des synthetisierten $[\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)]\text{H}^+$ (oben) und des simulierten Spektrums der Verbindung (unten), die Abweichung liegt bei der Genauigkeit des MS-Spektrometers

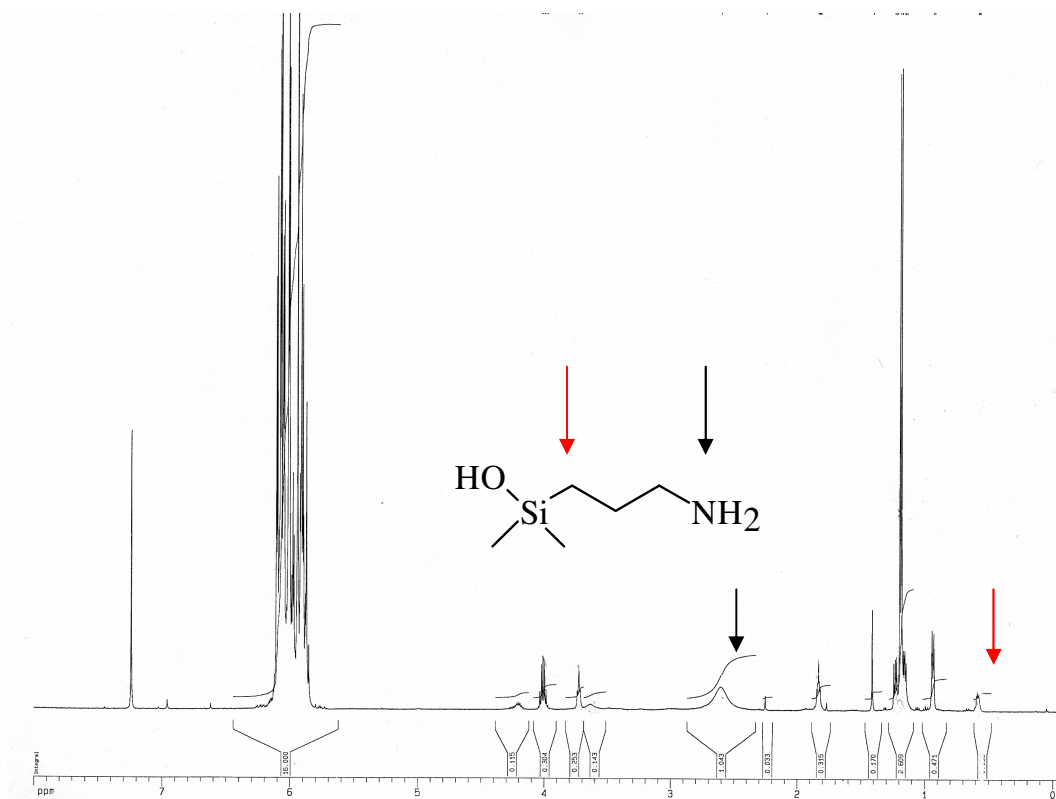
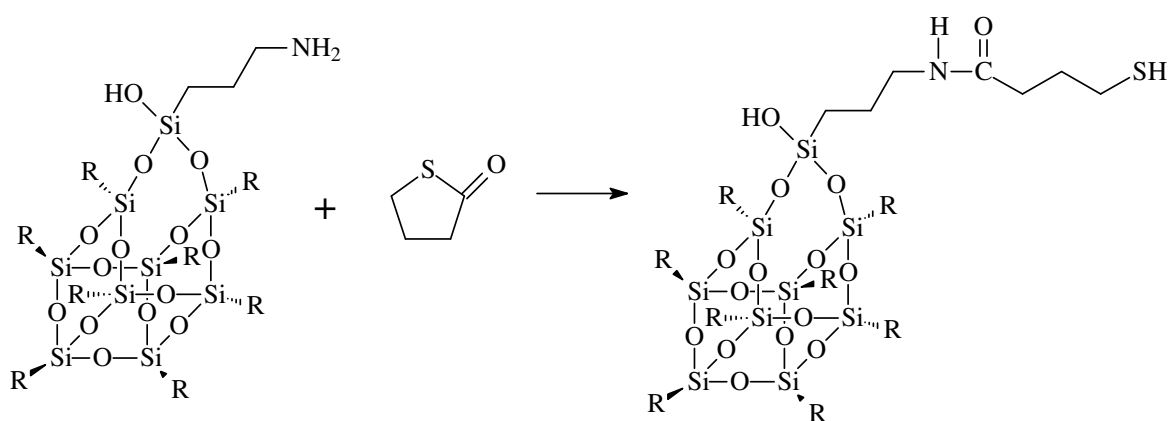


Abb. 3-12: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$

Aufgrund der nicht möglichen Aufreinigung des $\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ wurde zur Darstellung von $\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOC}_3\text{H}_6\text{SH})$ die nicht gereinigte Probe verwendet, da das darin ebenfalls vorhandene $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ und das $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{13}$ die Umsetzung mit $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ nicht beeinflussen sollte.



R = Vinyl

3-15

Das gewünschte Produkt wurde erhalten, wie das nachfolgende Massenspektrum im Vergleich zum simulierten Spektrum in Abb. (3-13) zeigt. Die gefundene Abweichung ist mit der überaus geringen Konzentration des Produktes verbunden, so dass ein Nachweis nur knapp oberhalb der Nachweisgrenze des Massenspektrometers fast im Bereich des Hintergrundrauschens möglich war. Die geringe Produktkonzentration liegt dabei in der sehr hohen Polymerisationsneigung des Produktes begründet und zusätzlich dem nicht zu unterbindendem Einfluss des Lichtes auf dem Weg in das Massenspektrometer.

Die eigentliche direkte Umsetzung des $\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOC}_3\text{H}_6\text{SH})$ noch in der Dunkelkammer mit $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ konnte leider nicht durchgeführt werden, da das Produkt nicht in präparativ verwendbaren Mengen erhalten werden konnte. Mehr als der Nachweis im Massenspektrum mit den dafür benötigten Mengen war nicht möglich.

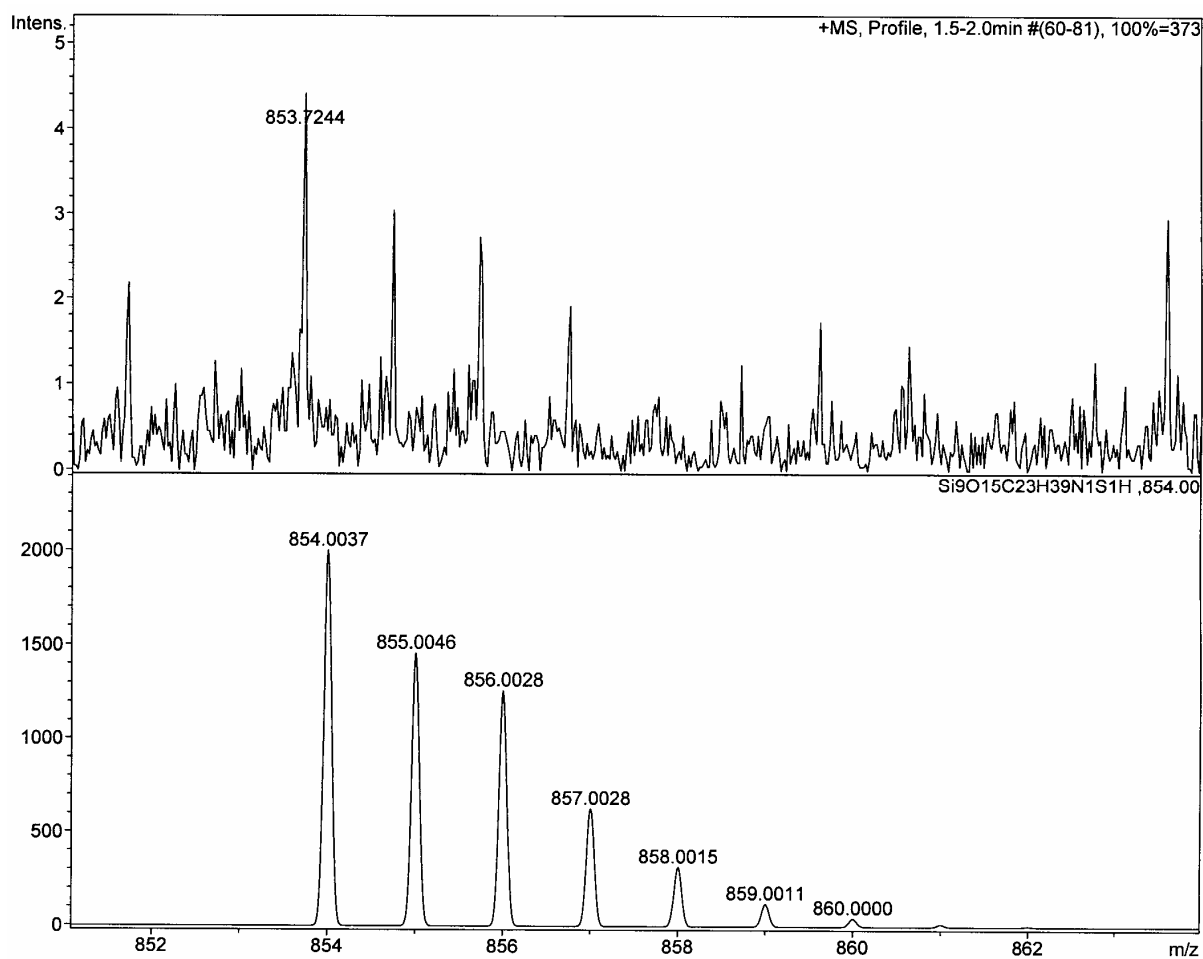


Abb. 3-13: Massenspektrum von $[\text{Vinyl}_8\text{Si}_9\text{O}_{14}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOC}_3\text{H}_6\text{SH})]\text{H}^+$ (oben) und des simulierten Spektrums der Verbindung (unten)

3.2.3 Vernetzung von Clustern mit Hilfe von Vinyl₈Si₈O₁₂(OH)₂

Da die Synthese von Vinyl₈Si₉O₁₄(OH)(C₃H₆NHCOC₃H₆SH) im präparativem Maßstab nicht gelang, wurde ein neuer Ligand mit vergleichbaren Eigenschaften gesucht. Dabei fiel die Wahl auf das gut zugängliche Vinyl₈Si₈O₁₂(OH)₂. Dieses ist in Abb. 3-14 zur Veranschaulichung dargestellt.

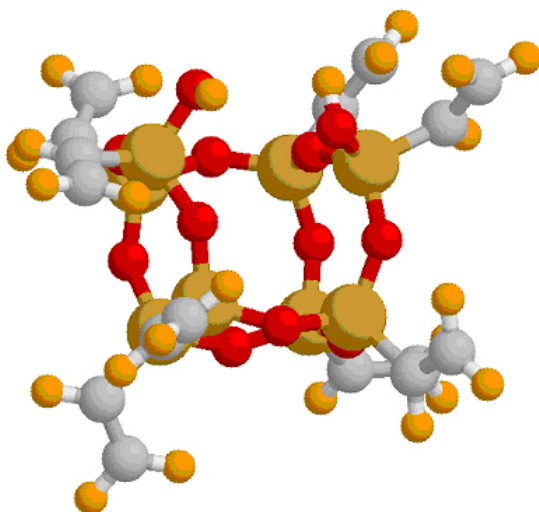


Abb. 3-14: Modell von Vinyl₈Si₈O₁₂(OH)₂

Vinyl₈Si₈O₁₂(OH)₂ besitzt ebenso wie Vinyl₈Si₉O₁₄(OH)(C₃H₆NHCOC₃H₆SH) Vinylgruppen, die mit UV-Licht polymerisierbar sind. Zudem ist die Löslichkeit auch vergleichbar. Der große Unterschied ergibt sich in der Art und Weise, wie die chemische Bindung zum Goldcluster hin aufgebaut sein könnte. Im Falle des Vinyl₈Si₈O₁₂(OH)₂ ist keine Mercaptogruppe vorhanden, die eine solche Verknüpfung erlaubt. Es besitzt aber stattdessen zwei benachbarte Hydroxygruppen, die in der Lage sein könnten, mit Goldatomen des Clusters eine koordinative Bindung einzugehen. Bevorzugt sind dabei Goldatome, die Eck- oder Kantenpositionen einnehmen, da nur hier eine Chelatbindung, wie sie in Abb. 3-15 dargestellt ist, eingegangen werden kann.

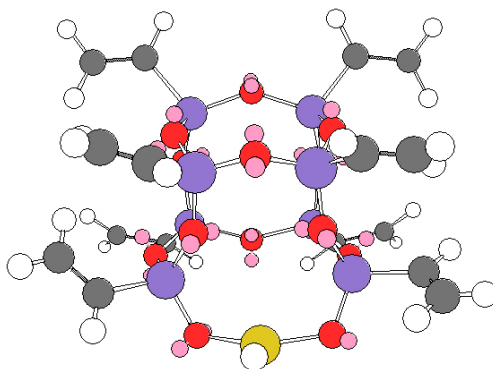


Abb. 3-15: Ausschnitt des Clusters aus Abb. (3-15) mit chelatartig gebundenem Goldatom ^[97]

Die Darstellung eines mit $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ stabilisierten Clusters wurde mittels einer Phasentransferreaktion versucht. Dazu wurde $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$, gelöst in Dichlormethan, mit $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6$, gelöst in Wasser, zur Reaktion gebracht. Tetraoctylammoniumbromid wurde als Phasentransferkatalysator zugesetzt, da ohne diese Zugabe keine Reaktion erfolgte. Mit diesem Phasentransferkatalysator konnte binnen Minuten ein kompletter Phasenwechsel des Clusters beobachtet werden. Um das Tetraoctylammoniumbromid als reaktive Substanz auszuschließen, wurde es im weiteren Versuch alleine eingesetzt. Es führte zu einem nur sehr geringen Phasenwechsel des Clusters, so dass es seine Eigenschaft als Transportsubstanz verdeutlichte, aber nicht für die Stabilisierung in der Dichlormethanphase verantwortlich sein kann. Der $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster wurde für die Versuche immer frisch mit Hilfe eines stark sauren Kationenaustauscher aus $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6$ hergestellt, da die Säureform nicht lange stabil ist.

Die genaue Summenformel des $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ stabilisierten Au_{55} -Clusters konnte nicht ermittelt werden, da der eingesetzte Überschuss von $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ sich nicht abtrennen ließ. Auch ist im Produkt noch Tetraoctylammoniumbromid vorhanden. Somit bleibt nur das unten dargestellte Modell, bei dem die Raumbeanspruchung der Liganden graphisch ermittelt wurde, und nach dem sich eine Summenformel von $\text{Au}_{55}(\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2)_8$ ergibt.

Beim mit $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ -Liganden stabilisierten Au_{55} -Cluster handelt es sich um den ersten Au_{55} -Cluster, der mit chelatisierenden Liganden über Hydroxygruppen verknüpft ist. Zudem handelt es sich um den ersten Au_{55} -Cluster, der über eine Ligandenhülle aus Vinylgruppen verfügt, die ihm eine gezielte Polymerisation und damit Vernetzbarkeit ermöglicht.

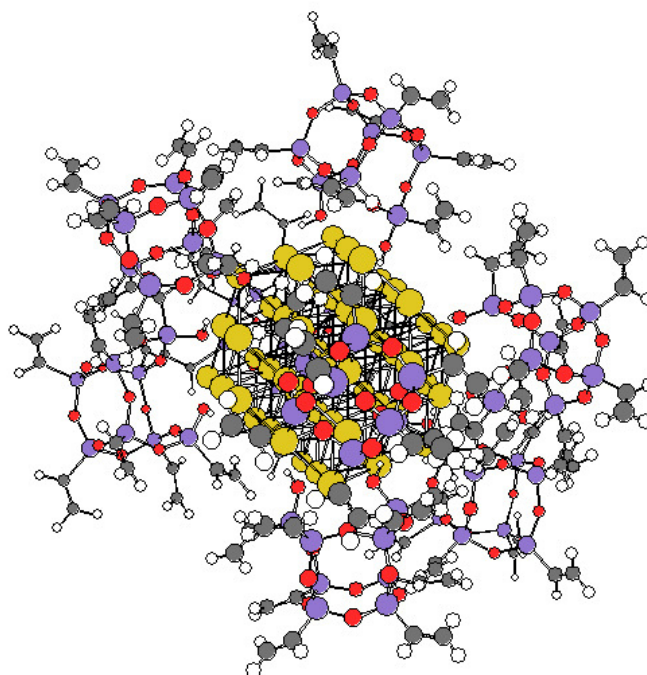


Abb. 3-16 Modell des Au_{55} -Clusters, der von 8 $\text{V}_8\text{T}_8(\text{OH})_2$ Liganden stabilisiert wird
[97]

In Abb. 3-16 ist ein einfaches Modell des neuen Clusters gezeigt. Aus diesem ist zu entnehmen, dass aufgrund der großen Raumbeanspruchung des $\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2$ nur 8 Liganden auf der Clusteroberfläche untergebracht werden können, im Gegensatz zu den 12 $\text{PPh}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$ -Liganden des Eduktclusters.

Die Polymerisation von $\text{Au}_{55}(\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2)_8$ zur Bildung der zu synthetisierenden Filme wurde mit Hilfe einer Deuteriumlampe durchgeführt. Der Cluster wurde dazu in Dichlormethan gelöst und auf einer Wasseroberfläche aufgespreitet. Anschließend erfolgte die Belichtung mit einer Deuteriumlampe für mehrere Minuten. Diese Beleuchtung wurde in einer Glovebox mit

Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die Sauerstoffadsorption und die damit verbundene Bildung von Ozon zu verhindern. Nach der Belichtung konnte mit einem TEM-Grid ein Teil der sich bildenden Schicht abgenommen und untersucht werden. Die folgende TEM-Aufnahme Abb. (3-17) zeigt eine dünne Schicht dieses neuen Clusters. Dass es nicht großflächig zur Ausbildung einer dicht gepackten Clustermonolage gekommen ist, kann mit der Verdünnung durch den Ligandüberschuss erklärt werden. Dennoch ist es partiell zur Ausbildung von Clusterreihen gekommen. Die daran vorgenommenen Abstandsmessungen zeigen, dass der vorausberechnete Cluster-Cluster-Abstand mit 1,8 nm realisiert ist. Dieser Abstand ergibt sich bei direktem Kontakt zwischen zwei Clustern, wenn diese nur durch 2 Silsesquioxanmoleküle voneinander getrennt sind.

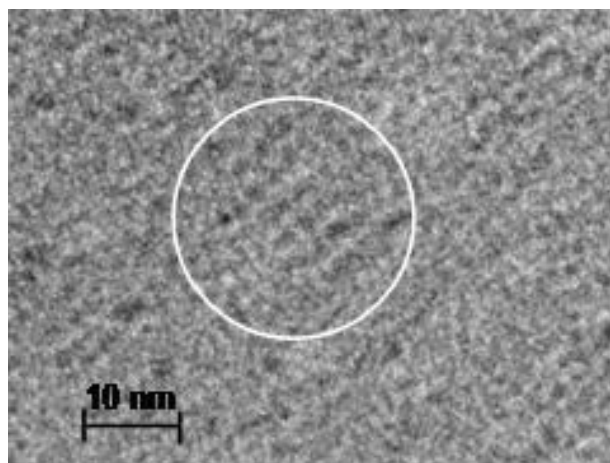


Abb. 3-17: TEM-Aufnahme einer dünnen Schicht von $\text{Au}_{55}(\text{V}_8\text{T}_8(\text{OH})_2)_8$

Auch dieser Cluster besitzt das bereits oben beschriebene große Potential, Monolagen zu bilden, die bei Übertragung auf nicht perfekt glatte Oberflächen, wie sie zur elektrischen Charakterisierung benutzt werden, kaum mehr zerreißen.

Dass es mit diesem Cluster möglich ist, auch großflächige, dicke, mechanisch stabile Schichten zu erzeugen, konnte durch die Bildung einer mehrere Mikrometer dicken Clusterschicht von 5 cm Durchmesser gezeigt werden. Diese wurde nach mehreren Stunden Belichtungsdauer erhalten und mit einem einfachen Draht von der Wasseroberfläche abgehoben.

3.2.4 Verknüpfung von Clustern durch (*p*-Styryldiphenylphosphan)

Durch die Verwendung von *p*-Styryldiphenylphosphan als Ligand ist eine weitere Möglichkeit gegeben, polymere Au₅₅-Clusterfilme darzustellen. Das *p*-Styryldiphenylphosphan wurde von Dr. Andrea Biffis synthetisiert.^[109] Er hat uns freundlicherweise eine kleine Menge davon zur Verfügung gestellt hat, so dass diese Versuche durchgeführt werden konnten. Diese Verbindung trägt wie das Silsesquioxan eine Vinylgruppe, die - durch UV-Licht angeregt - zur kovalenten Vernetzung der Cluster genutzt wird. In Abb. 3-18 ist die Verknüpfung der Goldcluster mit den sich bei der radikalischen Addition bildenden C₄-Ketten schematisch angedeutet.

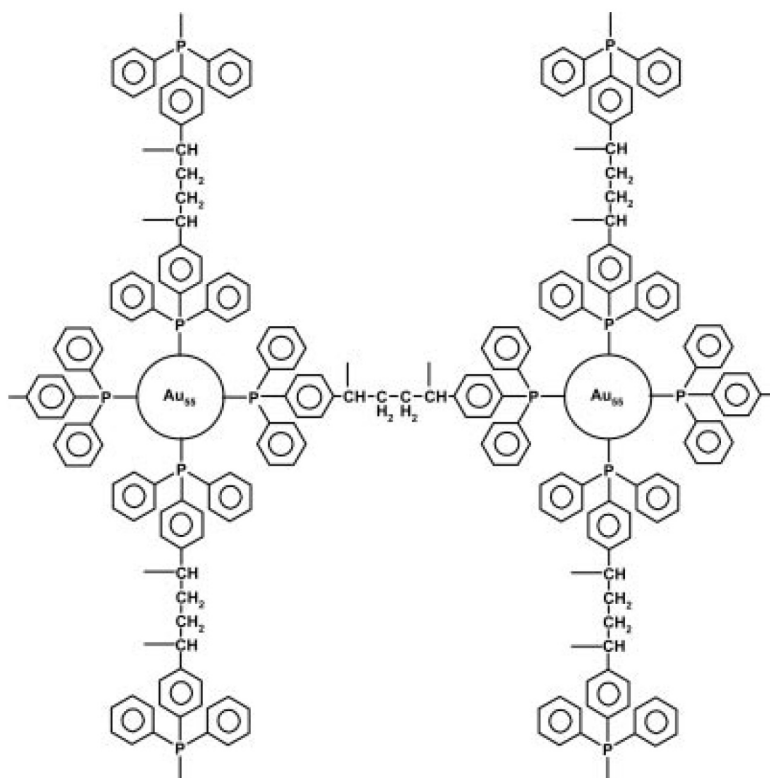


Abb. 3-18: Schematische Darstellung von Au₅₅-Clustern, die kovalent durch C₄-Gruppen miteinander verknüpft sind.

Wie im Falle des Silsesquioxans wird zum Ligandaustausch eine Phasentransferreaktion benutzt. Dazu wird *p*-Styryldiphenylphosphan in

Dichlormethan gelöst und mit $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6$ gelöst in Wasser zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 2 Tagen konnte ein Phasenwechsel des Clusters beobachtet werden. Diese lange Reaktionszeit deckt sich mit der Reaktionszeit, die bei der Darstellung des $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster aus $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster beobachtet wird und kann daher als normal angesehen werden.

Zur Bildung der gewünschten vernetzten Clusterfilme wurde daraufhin die erhaltene Clusterlösung mit einer Deuteriumlampe beleuchtet. Der sich bildende Film zeichnete sich durch eine von der Belichtungszeit abhängige Filmdicke aus. Diese konnte so dick werden, dass es möglich war, den Film von der Flüssigkeitsoberfläche mit einem Spatel abzuschöpfen. Zum Beweis der erfolgreichen Polymerisation wurde ein solcher Film mit KBr verrieben und im IR vermessen. Als Vergleichssubstanz wurde das p-Styryldiphenylphosphan ebenfalls mit KBr verrieben und vermessen.

Die beiden gemessenen Spektren sind in Abb. 3-19 und 3-20 dargestellt.

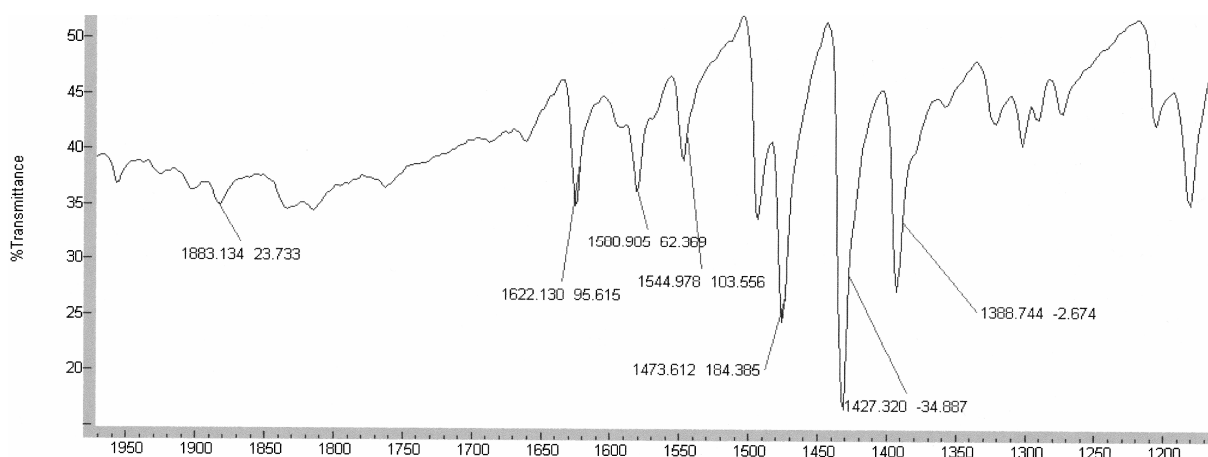


Abb. 3-19: IR-Spektrum von p-Styryldiphenylphosphan

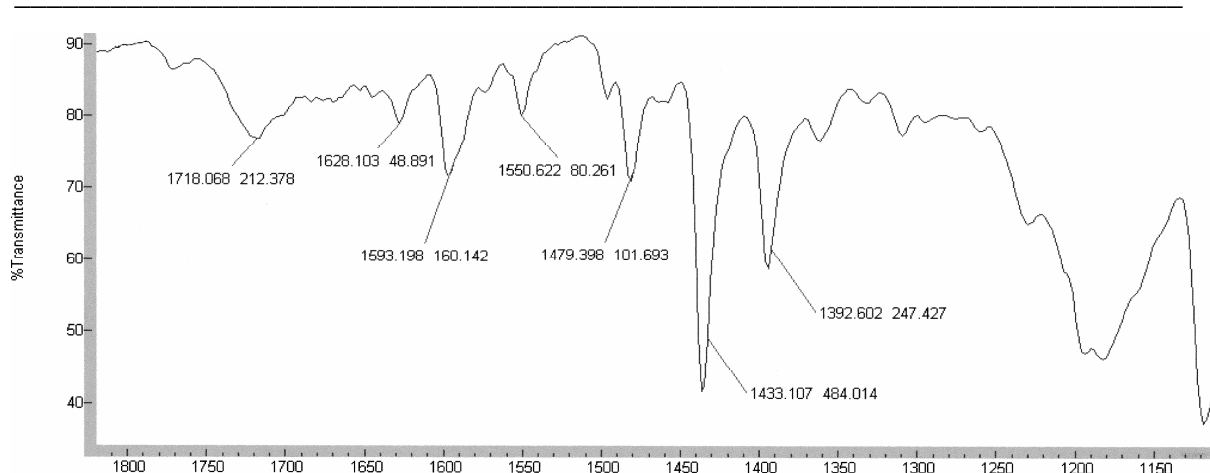


Abb. 3-20: IR-Spektrum von p-Styryldiphenylphosphan stabilisiertem Au₅₅-Cluster, nach der Polymerisation

Bei der Auswertung der Spektren sind drei Banden von besonderem Interesse. Diese sind daher in Tab. 3-1 aufgeführt.

Tab. 3-1: Auswertung der IR-Spektren

Spektrum	Bande gem.	Bande lit.[108]	Zuordnung	Abweichung zwischen 1 u. 2
1 / 2	1622 / 1628	1625	ν C=C (vinyl) an Aromat geb.	6
1 / 2	1580 / 1593	1580	ν C=C Aromat	13
1 / 2	1544 / 1550	≈ 1500	ν C=C Aromat	6

Vergleicht man beide Spektren miteinander, so fällt auf, dass das in Abb. 3-20 dargestellte Spektrum um 6 Wellenzahlen verschoben ist, was wohl messtechnisch bedingt ist. Zudem erkennt man, dass nach der Polymerisation die der Vinylgruppe zugeordnete Bande deutlich an Intensität verloren hat. Auch zeigt sich eine - wenn auch nur geringe - zusätzliche Verschiebung von effektiv 7 Wellenzahlen einer Bande des aromatischen Systems. Alle diese Punkte verdeutlichen, dass es zu einer Polymerisation der Vinylgruppen gekommen sein

muss. Dass die Bande der Vinylgruppe nicht vollständig verschwindet, ist damit zu erklären, dass sich am Goldcluster 12 dieser Gruppen befinden und es nicht möglich ist, dass alle Gruppen einen entsprechenden Reaktionspartner finden.

Eine TEM-Aufnahme des Clusterfilms wurde nicht erstellt, da es keine erkennbare Abstandsänderung durch den neuen Liganden geben wird und somit eine Unterscheidung nicht möglich ist.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese neuartiger Liganden für den Au₅₅-Cluster zur Erzeugung vernetzter Anordnungen.

Zu Beginn dieser Arbeit lag für zusammenhängende Goldclusterlagen die größte laterale Ausdehnung bei 100 nm. Dabei handelte es sich um eine Arbeit von N. Beyer, der Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ auf PVP an der Phasengrenzfläche von Wasser und Dichlormethan anordnete. In der vorliegenden Arbeit konnte zunächst der von Beyer beschriebene Ansatz optimiert werden, wobei das System chemisch durch Zugabe einer phosphathaltigen Pufferlösung und der damit verbundenen Veränderung des Polymers weiter stabilisiert wurde. Die mittels eines Trichters praktizierte Absinktechnik führte zudem zu einer zerstörungsfreieren Übertragung auf feste Substrate. Diese Absinktechnik ermöglicht dabei sowohl eine erschütterungsfreie Übertragung der Clusterlage und verhindert somit deren Zerreißen durch Wellenbewegung der Flüssigkeitsoberfläche als auch die Bildung von Doppellagen wie sie beim Dipping-Prozeß häufig auftreten. Die erhaltenen Clusterlagen wiesen Ausdehnungen von mehreren Quadratmillimetern auf, wobei die Schichten allerdings nicht vollständig geschlossen waren. Die Ursache hierfür lag in Benetzungsproblemen mit dem als Substrat verwendeten Siliziumwavern.

Zusätzlich konnten an den mit PVP stabilisierten Lagen Alterungsprobleme und die dadurch resultierende Bildung von Nanokristallen beobachtet werden. Der Grund scheint in der Speicherfähigkeit der PVP-Schicht für Wasser als auch Dichlormethan zu liegen. Die Anwesenheit von Wasser und Dichlormethan über einen längeren Zeitraum scheint den ausschlaggebenden Punkt darzustellen, der die Bildung von Nanokristallen ermöglicht.

Als nächstes wurde versucht, die Goldcluster kovalent miteinander zu vernetzen. Dies ist für stabile Filme notwendig, da ansonsten ohne chemische Wechselwirkungen zwischen den Clustern schon bei geringen äußeren Einflüssen eine Zerstörung der gebildeten Lagen erfolgt. Besonders die großflächige Übertragung auf ein festes Substrat stellt eine fast nicht überwindbare Hürde dar, insbesondere wenn dieses nicht atomar glatt ist, sondern z.B. Leiterbahnen zur elektrischen Kontaktierung trägt. Hierzu wurde der biologische Crosslinker sulfo-

SANPAH durch Addition mit Mercaptoanilin zu einem photochemischen Crosslinker umgesetzt, der über eine photochemisch aktive Azidogruppe verfügt, die bei einer Wellenlänge von 360 nm ihr Absorptionsmaximum hat und gleichzeitig eine Mercaptogruppe am endgegengesetzten Molekülende trägt, die einen Ligandenaustausch am Goldcluster ermöglicht. Die Synthese einschließlich der Reaktion mit den Au₅₅-Cluster wurde in einer Dunkelkammer durchgeführt und das erhaltene Produkt auf einem Siliziumwafer durch Spincoating aufgebracht. Die mittels AFM gemessene Schichthöhe stimmte dabei exakt mit dem zu erwartenden Wert, ermittelt aus dem Cluster-Cluster-Abstand von 3.8 nm überein, und stellt somit den größten bisherigen Abstand dar, der jemals durch Liganden erzeugt worden ist. Um sicher zu gehen, dass die Größe des Goldkerns sich nicht verändert hat, wurden dickere Schichten, die durch Polymerisation auf einer Wasseroberfläche erhalten wurden, im TEM untersucht.

Da der durch sulfo-SANPHA vernetzte Cluster aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit nur sehr schwer zu synthetisieren ist und zudem die Erzeugung einer Monolage mittels LB-Technologie nicht möglich war, da der zu verwendende LB-Trog nicht in der Dunkelkammer betrieben werden konnte, musste ein neuer Ligand gefunden werden. Dieser sollte möglichst lichtstabil sein und nur mittels UV-Strahlung zur Polymerisation gebracht werden können. Nur so ist es möglich, Monolagen zu erzeugen, die chemisch vernetzt sind und sich auf jedes gewünschte Substrat übertragen lassen.

Vinylsubstituierte Silsesquioxane scheinen dafür die vielversprechendsten Voraussetzungen zu bieten. Um Vinylsilsesquioxane als Liganden für den Goldcluster einsetzen zu können, musste zunächst eine Monofunktionalisierung durchgeführt werden, um eine Anbindungsstelle an den Goldcluster zu erhalten. Hierzu wurde zunächst versucht, ein geöffnetes Silsesquioxan zu synthetisieren, um dieses anschließend mit Hilfe von Mercaptopropyltrimethoxysilan zum monosubstituierten Silsesquioxankäfig zu schließen. Da diese Synthese jedoch nicht gelang, wurde der vollständig kondensierte Vinylsilsesquioxankäfig mit Hilfe einer Base geöffnet und direkt mit Alkyltriethoxysilan zum dann 9-eckigen Käfig geschlossen. Dabei wurden alle notwendigen Reaktionsbedingungen genau ermittelt. Es gelang jedoch nicht, das Mercaptopropyl substituierte Silsesquioxan

auf direktem Wege darzustellen, da das Reaktionsprodukt zu reaktiv ist. Es konnte aber zum ersten Mal die Darstellung eines aminopropylsubstituierten Silsesquioxans ($V_8T_9(OH)(C_3H_6NH_2)$) gezeigt werden, welches in einer weiteren Reaktion mit γ -Butyrolactam zum ebenfalls erstmals dargestellten $V_8T_9(OH)(C_3H_6NHCOC_3H_6SH)$ umgesetzt werden konnte.

Des Weiteren wurde die Darstellung von Octavinylidisilanolsilsesquioxan-stabilisierten Au_{55} -Clustern gezeigt. Hierbei handelt es sich um den ersten Goldcluster, der mit einem chelatisierenden Liganden stabilisiert ist und zudem noch die Eigenschaft besitzt, photochemisch vernetzbar zu sein. Bei den ersten durchgeführten Polymerisationsversuchen konnten mit diesem Cluster Schichten von vielen Quadratzentimetern erzeugt werden.

In einer weiteren Reaktion wurde die Polymerisation des Goldclusters mittels vinylsubstituiertem Triphenylphosphan erfolgreich durchgeführt. Vinylsubstituiertes Triphenylphosphan wurde erstmalig in der vorliegenden Arbeit als Ligand für Au_{55} eingesetzt. IR-Spektren belegen eindeutig, dass eine Polymerisation stattgefunden hat.

In der vorliegenden Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass polymerisierbare Liganden zur Stabilisierung von Au_{55} eingesetzt werden können. Somit konnte die Grundlage für die Herstellung stabiler Clusterlagen gelegt werden. Die in Zukunft anstehenden Aufgaben mögen sicherlich, bezogen auf Aufreinigung der Produkte und Optimierung der Schichten, noch umfangreich sein.

5 Experimenteller Teil

Darstellung von Au₅₅-Monolagen auf PVP

Ein Trichter, in dem eine Filterfritte eingeschmolzen wurde, ist mit einem 40 cm langen und 3.17 mm dicken Schlauch (Tygon R 3607) verbunden worden. Das Schlauchende wurde dabei mit einem Quetschhahn verschlossen. Der Trichter wurde mit 2 mL einer PVP-Lösung gefüllt, die sich wie folgt zusammensetzt: 14mg/L Polyvinylpyrrolidon K30 (Fluka) und 5,8 mg/L K₃PO₄·H₂O. Der pH-Wert dieser Lösung wurde mit HCl auf einen Wert zwischen 5 und 5,5 eingestellt. Ein 2x2 mm großes Stück Si-Wafer, welches zuvor mit Ethanol gereinigt worden ist, wurde in die Vertiefung der Filterfritte gelegt. Die Lösung ist mit Hilfe einer 60 W Lampe aus einer Distanz von 3 cm aufgeheizt worden, so dass die aufzugebende Clusterlösung sehr schnell verdampfen konnte. Mit einer Spritze wurden dann 2 Tropfen einer Dichlormethanolösung, die eine Konzentration von $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ besaß, auf die Oberfläche der PVP-Lösung aufgetropft. Der Quetschhahn ist daraufhin geöffnet worden, so dass sich die bildende Monolage auf der Oberfläche des Siliziumwafers absetzen konnte.

Darstellung von sulfo-SANPAH-vernetztem Au₅₅-Cluster

In der Dunkelkammer wurden in einem 100 mL Rundkolben bei Rotlicht 50 mg sulfo-SANPAH gelöst in 20 mL Wasser mit 13,3 mg Mercaptoanilin gelöst in 10 mL Aceton zur Reaktion gebracht. Die sich eintrübende Reaktionslösung war am nächsten Tag wieder klar. Daraufhin ist das Lösungsmittel mittels einer Membranpumpe abkondensiert worden. Der erhaltene Feststoff wurde in 20 mL THF gelöst und mit 40 mg Au₅₅-Cluster gelöst in 40 mL Dichlormethan umgesetzt. Nach 24 h ist das Lösungsmittelgemisch erneut im Membranpumpenvakuum abkondensiert worden. Der Cluster wurde so weit möglich in THF gelöst und durch

einen 20nm Anotopfilter filtriert. Daraufhin wurde wiederum das Lösungsmittel abkondensiert und man erhielt den fertigen Cluster. Alle diese Schritte haben dabei in der Dunkelkammer stattgefunden, da das erhaltene Produkt sowie das als Edukt eingesetzte sulfo-SANPAH bei einer Wellenlänge von 360nm N_2 abspaltete und unspezifisch vernetzend weiterreagierte.

Zur Schichtdarstellung ist der Cluster in THF gelöst worden und von dieser Lösung wurden 50 μ L auf einen 1 cm² großen Siliziumwaver gespincoatet. Das Auftropfen erfolgte dabei bei einer Drehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute. Anschließend wurde der Waver beschleunigt. Bei 4000 U/min erfolgte die eigentliche Schichtbildung.

Darstellung von Octavinylsilsesquioxan [¹¹⁰]

In einem 2 L Stickstoffkolben wurden 900 mL Ethanol vorgelegt und langsam mit 50 mL Vinyltrichlorsilan (0.39 mol) versetzt. Anschließend wurden 50 mL Wasser mit 100 mL Ethanol zugetropft. Nach drei Tagen ist der entstandene weiße Feststoff mittels einer Umkehrfritte (DIII) abfiltriert und getrocknet worden. Die Charakterisierung erfolgte durch ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie.

Darstellung von (vinyl)₈Si₈O₁₁(OH)₂

Das Silsesquioxan wurde nach einer Syntheseroute synthetisiert, die in der Arbeitsgruppe von Prof. F.J. Feher entwickelt wurde.^[107]

Eine wässrige Lösung von NEt₄OH (35 %, 188 μ L, 0,025 mmol) in THF (1 mL, -35 °C) wurde unter rühren zu einer Lösung von Si₈O₁₂(vinyl)₈ (295 mg, 0,466 mmol) in 1:1:1 THF/CH₂Cl₂/Isopropanol (30 mL) gegeben, die mittels eines Kältebades bestehend aus 1:1 Methanol/Wasser und flüssigem Stickstoff auf -35 °C gekühlt worden ist. Die Abnahme des Eduktes (Si₈O₁₂(vinyl)₈) wurde dabei mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie verfolgt (3:2 Hexan/ CH₂Cl₂, R_f = 0,5). Nach einer Reaktionszeit von 4,3 Stunden ist die Reaktion durch Zugabe von 1 M HCl (2 mL,

-35 °C) beendet worden. Man ließ dann das Gemisch auftauen und wusch es anschließend mit 1 M HCl (2 x 4 mL), Wasser (1 x 4 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (1 x 4 mL). Nachdem die Lösung über Na₂SO₄ getrocknet worden war, wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und man erhielt einen weißen Feststoff (300 mg, 99%). Die Charakterisierung erfolgte durch ¹H-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie sowie ESI-TOF-Massenspektrometrie.

Darstellung von (vinyl)₈Si₉O₁₃(OH)(C₃H₆NH₂)

Man ließ eine Lösung von 3-Aminopropyltriethoxysilan (256 µL, 1,1 mmol) in 1:1:1 THF/CH₂Cl₂/Isopropanol (3 mL) mit einer wässrigen Lösung von NEt₄OH (35 %, 188 µL, 0,025 mmol) bei einer Temperatur von 18 °C für 2,5 Stunden reagieren. Daraufhin vereinigte man diese Lösung mit einer weiteren, bestehend aus Si₈O₁₂(vinyl)₈ (295 mg, 0,466 mmol) in 1:1:1 THF/CH₂Cl₂/Isopropanol (30 mL), die mittels eines Kältebades bestehend aus 1:1 Methanol/Wasser und flüssigem Stickstoff auf -35 °C gekühlt worden ist. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 M HCl (1,1 mL, -35 °C) beendet. Es ist über Nacht aufgetaut worden und nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum erhielt man einen weißen Feststoff. Die Charakterisierung erfolgte durch ESI-TOF-Massenspektrometrie.

Darstellung von (i-butyl)₇Si₈O₁₂(C₃H₆NHCOC₃H₆SH)

218,64 mg (i-butyl)₇Si₈O₁₂(C₃H₆NH₂) wurden in 5 mL THF gelöst und mit 21,6 µL γ-Butyrolactam versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h erhielt man einen weißen Feststoff, der nach Analyse mittels ESI-TOF-Massenspektrometrie zu 100 % aus (i-butyl)₇Si₈O₁₂(C₃H₆NHCOC₃H₆SH) bestand.

Darstellung von $(\text{vinyl})_8\text{Si}_9\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOC}_3\text{H}_6\text{SH})$

Der erhaltene weiße Feststoff aus der Darstellung des $(\text{vinyl})_8\text{Si}_9\text{O}_{13}(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ wurde in 30 mL THF gelöst und in der Dunkelkammer bei Rotlicht mit 20 μL γ -Butyrocacrolactam versetzt. Man ließ die Lösung 24 h rühren und erhielt daraufhin ein überaus reaktives Produkt, welches zur sofortigen Polymerisation neigte und sich nach kurzer Zeit an der Wand des Reaktionskolbens abgeschieden hat.

Darstellung von $(\text{vinyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$ -vernetztem Au_{55} -Cluster

Die Polymerisation von $\text{Au}_{55}(\text{Vinyl}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{OH})_2)_8$ zur Bildung der zu synthetisierenden Filme wurde mit Hilfe einer Deuteriumlampe durchgeführt. Der Cluster wurde dazu in Dichlormethan gelöst und auf einer Wasseroberfläche aufgespreitet. Anschließend erfolgte die Belichtung mit einer Deuteriumlampe für mehrere Minuten. Diese Beleuchtung wurde in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die Sauerstoffadsorption und die damit verbundene Bildung von Ozon zu verhindern. Nach der Belichtung konnte mit einem TEM-Grid ein Teil der sich bildenden Schicht abgenommen und untersucht werden. Zur Erzeugung großflächiger dicker Schichten wurde die Belichtungszeit von wenigen Minuten auf mehrere Stunden erhöht. Daraufhin konnten Schichten mit 5 cm Durchmesser und mehreren Mikrometer Filmdicke mittels eines Drahtes von der Wasseroberfläche abgehoben werden.

Darstellung von p-Styryldiphenylphosphan-vernetztem Au_{55} -Cluster

30 mg p-Styryldiphenylphosphan wurden in 20 mL Dichlormethan gelöst und mit 10 mg $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{PhSO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster gelöst in 30 mL Wasser zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von 2 Tagen ist ein Phasenwechsel des Clusters beobachtet worden. Daraufhin ist die erhaltene Clusterlösung mit Hilfe

einer Deuteriumlampe bestrahlt worden, der erhaltene Film wurde abgenommen und zwecks IR-Messung mit KBr verrieben und zu einem Pressling gepresst.

Anhang

Chemikalienliste

Substanz	Bezugsquelle	Reinheit [%]
3-Aminopropyltriethoxysilan	ABCR	98
3-Aminopropyltrimethoxysilan	ABCR	97
3-Mercaptopropyltrimethoxysilan	ABCR	95
Acetonitril	Merck	> 99
$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6$	Laborvorrat Uni-E	
$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$	Laborvorrat Uni-E	
Chloroform	SDS	> 99.9
Chloroform deuteriert	Aldrich	> 99.9
Dichlormethan	AppliChem	> 99.5
Diethylether	Roth	> 99.5
Ethanol	J.T. Baker	> 99.9
Hexan	J.T. Baker	> 99
iso-Propanol	J.T. Baker	> 99
$(i\text{-butyl})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$	Laborvorrat UCI	
Magnesiumsulfat (anhydrid)	Fluka	> 98
Natriumchlorid	SDS	> 99
Salzsäure 1 mol/L	Bernd Kraft GmbH	
Sulfo-SANPAH	Pierce	98 %
Tetraethylammoniumbromid	Fluka	> 98
Tetraethylammoniumhydroxid 35 % in H_2O	Aldrich	
Tetrahydrofuran	Acros	> 99.5
Trichlorvinylsilan	Fluka	> 97
Wasser deuteriert	Aldrich	> 99.9
Vinyltrichlorsilan	ABCR	> 98
γ -Thiobutyrolacton	Aldrich	> 98

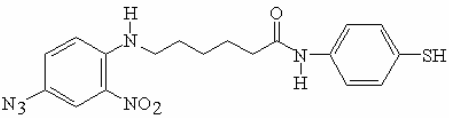
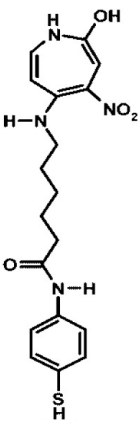
Liste der verwendeten Substrate und Geräte

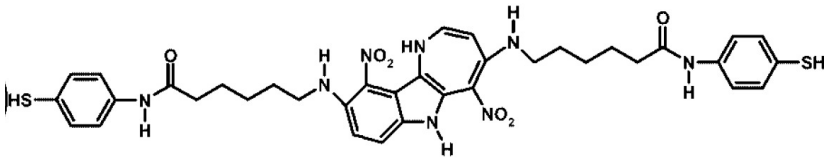
AFM	Nanoscope IIIa, Dimension 3000, Digital Instruments, Woodbury
Anotop-Filter	Anotop10, 0,02 mm, Whatman, Brentford
Deuteriumlampe	Heraeus Noblelight DO 908
IR-Spektrometer	BioRad FTS 175
Kupfergrids	Plano, Wetzlar
LB-Trog	Nima TM , Type 611
Lichtmikroskop	BX 41 mit Interferenzeinheit, Olympus, Hamburg
Massenspektrometer	Bruker Bio 2 ESI-ToF
Spinncoater	Model 6700, Speciality Coating Systems, Indianapolis
Silizium	As-dotiert, Orientierung (111), 0,003 Ω cm, Dicke: 375 μ m, Fa-SilChem
SEM	XL30 SFEG, Philips
TEM	CM 200 FEG mit Super Twin Linse, Philips
Vorschaltgerät	Heraeus Noblelight PSD 181
¹ H-NMR-Spektren	Bruker DPX 300, Meßfrequenz 300 MHz, interner Standard Lösungsmittel

^{13}C -NMR-Spektren	Bruker DPX 300, Meßfrequenz 75.5 MHz, Breitband ^1H -entkoppelte Spektren, interner Standard Lösungsmittel.
^{31}P -NMR-Spektren	Bruker DPX 300, Meßfrequenz 121.5 MHz, externer Standard Phosphorsäure gefüllte Kapillare in Deuterochloroform.
^{29}Si -NMR-Spektren	Bruker DRX 500, Meßfrequenz 99.33 MHz, INEPT-Spektren mit TBI-Kopf gemessen. Verschiebung gegen Tetramethylsilan in Deuterochloroform ermittelt.

Symbole und Abkürzungen

ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante
λ	Wellenlänge
ω_0	Resonanzfrequenz
σ	Leitfähigkeit
τ	Lebensdauer
ν	Valenzschwingung
A	Fläche
AFM	Atomic Force Microscope
C	Kapazität
C_c	Chromatischefehler
C_s	Sphärischefehler
d	Elektrodenabstand
d	Objektdicke
E	Energie
e	Elementarladung
E_A	Aktivierungsenergie
E_C	Coulomb-Energie
EDX	Energiedispersive-Röntgenanalyse
E_T	Thermische Energie
EUV	Extrem Ultra Violett
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structures
F	Kraft
FWHM	Full-Width Half-Maximum
GMR	Riesen Magnetwiderstand
h	Plancksches Wirkungsquantum
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
HSQ	Hydrosilsesquioxan
I	Stromstärke
IR	Infrarot
k_B	Boltzmann-Konstante

k_c	Federkonstante
konz.	konzentriert
L	Länge
LB	Langmuir-Blodgett
Ligand 1	 <p>p-Mercaptobenzylimidyl-6-(4'-azido-2'-nitrophenyl-amino)-hexanoat</p>
Ligand 3	
LEEPL	Low Energy Electron Projection Lithography
LUMO	Niedrigstes nicht besetztes Molekülorbital
m	Masse
NA	Numerische Apertur
NIL	Nano Imprint Lithographie
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
n	Anzahl
p.a.	pro analysi (zur Analyse)
POSS	polyhedral oligomeric silsesquioxanes
Ph	C_6H_5
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QSE	Quanten Size Effekt
R	Allgemeine Gaskonstante
R	Radius
REM	Raster Elektronen Mikroskop
rms	quadratischer Mittelwert (root mean square)

R_{QH}	Quantenwiderstand
R_T	Tunnelwiderstand
SET	Single Electron Tunneling
SIMIT	Size Induced Metal Insulator Transition
Spacer 2	
SPM	Scanning Probe Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscope
sulfo-SANPAH	Sulfosuccinimidyl-6-(4'-azido-2'-nitrophenyl-amino)-hexanoat
T	Temperatur
T	$\text{SiO}_{1,5}$
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskop
U	Spannung
UCI	Universität California Irvine
UHV	Ultra Hoch Vakuum
UV	Ultraviolett
Upm	Umdrehungen pro Minute
Vis	Sichtbar
z	Höhe

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit einschließlich Tabellen und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass alle experimentellen Arbeiten in der Zeit von Oktober 2000 bis Dezember 2004 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen und am Department of Chemistry der University of California Irvine mit Unterstützung der genannten Personen durchgeführt wurden; diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie abgesehen von der unten angegebenen Teilpublikation noch nicht veröffentlicht worden ist, sowie dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

- Zur Wahrung der Priorität sind Teile dieser Arbeit bereits publiziert worden.

“Polymer Two-Dimensional Networks of Au₅₅ Cluster”

G. Schmid, O. Vidoni, V. Torma, K. Pollmeier, H. Rehage, A. Vassiliev, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2792-2799

Literaturverzeichnis

- [1] H. Brune, H. Ernst, A. Grunwald, W. Grünwald, H. Hofmann, H. Krug, P. Janich, M. Mayor, W. Rathgeber, G. Schmid, U. Simon, V. Vogel, D. Wyrwa, *Wissenschaftsethik und Technologiefolgenabschätzung, Band 27, Nanotechnologie, Assessment and Perspectives*, Springer, **2006**.
- [2] H.G. Boyen, G. Kästle, F. Weigel, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J.P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M.G. Garnier, P. Oelhafen, *Science*, **2002**, 297, 1533-1536.
- [3] V. Torma, O. Vidoni, U. Simon, G. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1121-1127.
- [4] H. Zhang, G. Schmid, U. Hartmann, *Nano Letters*, **2003**, 3, 305-307.
- [5] G. Schmid, *Adv. Eng. Mat.*, **2001**, 3, 737-743.
- [6] V. Torma, T. Reuter, O. Vidoni, M. Schumann, C. Radehaus, G. Schmid, *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, 8, 546-548.
- [7] V. Torma, G. Schmid, U. Simon, *Chem. Phys. Chem.*, **2001**, 5, 321-325.
- [8] H. Zhang, U. Hartmann, G. Schmid, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 1543-1545.
- [9] G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.*, **2005**, 679-710.
- [10] G. Schmid, L.F. Chi, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 515-526.
- [11] M. Tsoli, H. Kuhn, W. Brandau, H. Esche, G. Schmid, *Small*, **2005**, 1, 841 – 844.
- [12] G. Schmid, R. Pugin, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 813-817.
- [13] G. Schmid, R. Pugin, W. Meyer-Zaika, U. Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2051-2055.
- [14] L.O. Brown, J. E. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12384-12385.
- [15] C.A. Brevern, M.N. Wyburn, L. Clarke, J.E. Hutchinson, L.O. Brown, J.L. Mooster, M.E. Schmidt, *Superlattices and Microstructures*, **2000**, 27, 489-493.
- [16] G. Schmid, *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, **1994**, Wiley-VCH, Weinheim, New York.
- [17] G. Schön, U. Simon, *Colloid. Polym. Sci.*, **1995**, 273, 101; *Colloid. Polym. Sci.*, **1995**, 273, 202.

-
- [18] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 250.
- [19] G.L. Hornyak, G. Schmid, *Current opinion in solid state & material science*, **1997**, *2*, 204.
- [20] Dissertation T. Reuter, Universität Essen, **2004**.
- [21] G. Schmid, N. Beyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 835-837.
- [22] T. Reuter, O. Vidoni, V. Torma, G. Schmid, *Nano Letters*, **2002**, *2*, 709-711.
- [23] T. Sawitowski, S. Franzka, N. Beyer, M. Levering, G. Schmid, *Adv. Funct. Mater.*, **2001**, *11*, 169-173.
- [24] A. Vassiliev, H. Rehage, G. Schmid, S. Neumeier, W. Meyer-Zaika, *J. of Cluster Science*, **2005**, *16*, 379-390.
- [25] O. Vidoni, S. Neumeier, N. Bardou, J.-L. Pelourad, G. Schmid, *J. of Cluster Science*, **2003**, *14*, 325-336.
- [26] M. Burghard, G. Philipp, S. Roth, K. von Klitzing, G. Schmid, *Optical Materials*, **1998**, *9*, 401-405.
- [27] G. Schmid, M. Bäumle, N. Beyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 181-183.
- [28] G. Schmid, M. Bäumle, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 179-185.
- [29] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, St. Peschel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 589.
- [30] D.F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain*, **1999**, *2*.
- [31] J. D. Aiken III, Y. Lin, R. G. Finke, *J. Mol. Catalysis*, **1996**, *114*, 29-51.
- [32] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3081
- [33] M.S. Sibbald, G. Chumanov, T.M. Cotton, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4672.
- [34] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7575
- [35] G. Schmid, *Chemie in unserer Zeit*, **1988**, *3*, 85-92.
- [36] G. Schmid, N. Klein, B. Morun, A. Lehnert, *Pure & Appl. Chem.*, **1990**, *62/6*, 1175.
- [37] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer, G.H.M. Calis, J.W.A. van der Velden, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 3634-3642.

-
- [38] G. Schmid, *Endeavour*, **1990**, 14/4, 172-178.
- [39] P. Mukherjee, A. Ahmad, D. Mandal, S. Senapati, S.R. Sainkar, M.I. Khan, R. Ramans, R. Parisaka, P.V. Ajayakumar, M. Alam, M. Sastry, R. Kumar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3585.
- [40] A.P. Alivisatos, *Science*, **1996**, 271, 933.
- [41] G. Schmid, G.L. Hornyak, *Current Opinion in Solid State & Materials science*, **1997**, 2, 204-212.
- [42] G. Nimtz, P. Marquardt, H. Gleiter, *Journal of Crystal Growth*, **1988**, 86,66.
- [43] <http://www.wikipedia.org>
- [44] G. Schmid: *Cluster and Colloides-From Theory to Applications*, VCH Verlag, Weinheim, **1994**.
- [45] U. Kreibig, M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag, Berlin, **1995**, 14-53
- [46] Dissertation S. Neumeier, Universität Essen, **2005**.
- [47] M. Kröll, Dissertation, Essen **2000**.
- [48] H. Grabert, M.H. Devoret, *Physikalische Blätter*, **1994**, 50/3, 229.
- [49] A. Gladun, A.B. Zorin, *Physik in unserer Zeit*, **1992**, 4, 159.
- [50] D.V. Averin, A.N. Korotkov, K.K. Likharev, *Physical Review B*, **1991**, 44/12, 6199.
- [51] A.N. Korotkov, R.H. Chen, K.K. Likharev, *J. Appl. Phys.*, **1995**, 78/4, 2520.
- [52] A. Bezryadin, C. Dekker, G. Schmid, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 71, 1273.
- [53] U. Kreibig, K. Fauth, C.G. Granqvist, G. Schmid, *Z. Phys. Chem.*, **1990**, 169, 11
- [54] K.K. Likharev, *Rev. Mod. Phys.*, **1979**, 51, 101.
- [55] G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 7, 1077.
- [56] H. Zhang, G. Schmid, U. Hartmann, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 305.
- [57] H. Zhang, G. Schmid, U. Hartmann, *Nano Lett.*, **2003**, 3, 305.
- [58] G. Schmid, L.F. Chi, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 515.
- [59] G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 7, 1077.
- [60] M.A. Kastner, *Physics Today*, **1993**, 46, (1), 24.
- [61] M. Schumann, Y. Liu, T. Raschke, C. Radehaus, G. Schmid, *Nano Lett.*, **2001**, 1, 405

-
- [62] M. Kastner, *Nature*, **1997**, 389, 699.
- [63] R.H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1409-1430.
- [64] G. Li, L. Wang, H. Ni, C.U. Pittman Jr, *J. of Inorg. and Orgmet. Poly.*, **2002**, 11, 123-154.
- [65] P. G. Harrison, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1997**, 542, 141-183.
- [66] Dissertation B.J. Hedan, Universität Paderborn, **1995**.
- [67] Dissertation H.J. König, Universität Paderborn, **2002**.
- [68] F.J. Feher, J.J. Schwab, D.M. Tellers, A. Burstein, *Main Group Metal Chemistry*, **1998**, 2, 169-181.
- [69] F.J. Feher, T.A. Budzichowski, R.L. Blanski, K.W. Weller, J.W. Ziller, *Organometallics*, **1991**, 10, 2526.
- [70] K. Olsson, *Ark. Kemi.*, **1958**, 13, 367-378.
- [71] K. Olsson, C. Grönwall, *Ark. Kemi.*, **1961**, 17, 529-540.
- [72] K. Olsson, C. Axén, *Ark. Kemi.*, **1964**, 22, 237-244.
- [73] M.G. Voronkov, T.N. Martynova, R.G. Mirskov, V.I. Belyi, *Zh. Obshch. Khim.*, **1979**, 49, 1522-1525.
- [74] Fundamentals of Nanoelectronics, 34th IFF Spring School, **2003**.
- [75] G. Roberts, *Langmuir Blodgett Films*, **1990**.
- [76] Dissertation A. Vasiliev, Universität Essen, **2004**.
- [77] K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* 57, **1935**, 1007.
- [78] Dissertation H.-A. Schoger, Universität Stuttgart, **2000**.
- [79] [www.inex.org.uk/dbimages/ nima611trough.jpg](http://www.inex.org.uk/dbimages/nima611trough.jpg)
- [80] <http://ssg.epfl.ch/dev-prep.html>
- [81] [www.enme.umd.edu/mml/ equipment_pics/spincoat.jpg](http://www.enme.umd.edu/mml/equipment_pics/spincoat.jpg)
- [82] Dissertation O. Balmes, University Lund, **2004**.
- [83] <http://www.lot-oriel.com/de/htm/spec/s09411.php>
- [84] <http://www.bphys.uni-linz.ac.at/bioph/download/BioNano-Praktikum.pdf>
- [85] <http://www.nanomat.de/datenblaetter/42000.htm>
- [86] http://www.meyweb.physik.uni-gieBen.de/1_Forschung/surface/sxm/sxm.html
- [87] <http://www.atos-online.de/atosneu/html/produkteafmmessprinzip2.html>

-
- [88] http://www.uni-muenster.de/Chemie.oc/service/mass/A_bis_Z/a_bis_z.html
- [89] Dissertation N. Beyer, Universität Essen, **2000**.
- [90] G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.*, **2005**, 697–710.
- [91] G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, *Thin Solid Films*, **1994**, 244, 772.
- [92] <http://de.wikipedia.org/wiki/Gluehbirne>
- [93] Dissertation U. Jonas, Universität Mainz, **1996**.
- [94] Dissertation E. Emmrich, Universität Essen, 2004.
- [95] G. Schmid, O. Vidoni, K. Pollmeier, H. Rehage, A. Vassiliev, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2792-2799.
- [96] S.I. Matsushita, T. Miwa, A. Fujishima, *Langmuir*, **2001**, 17, 988-992.
- [97] G. Schmid, O. Vidoni, V. Torma, K. Pollmeier, H. Rehage, A. Vassiliev, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 2792-2799.
- [98] G. Schmid, R. Pugin, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 813.
- [99] J.D. Lichtenhan, N.Q. Vu, J.A. Carter, J.W. Gilman, F.J. Feher, *Macromolecules*, **1993**, 26, 2141.
- [100] J.D. Lichtenhan, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, 17/2, 115.
- [101] A. Tsuchida, C. Bolln, F.G. Sernetz, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromolecules*, **1997**, 30, 2818.
- [102] V. Ruffieux, G. Schmid, P. Braunstein, J. Rose, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1997**, 3, 900.
- [103] F.J. Feher, T.A. Budzichowski, *Polyhedron*, **1995**, 14/22, 3239.
- [104] F.J. Feher, D. Soulivong, G.T. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11323.
- [105] F.J. Feher, R. Terroba, R.-Z. Jin, *Chem. Comm.*, **1999**, 2513.
- [106] Diplomarbeit K. Pollmeier, Universität Essen, **2000**.
- [107] K. D. Wyndham, Dissertation, University of California, **2000**.
- [108] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1995**, 5. Auflage, 72.
- [109] R. Rabinowitz, R. Marcus, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4157-4158.
- [110] P. G. Harrison, C. Hall, *Main Group Metal Chemistry*, **1997**, 20/8, 515.

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name, Vorname: Pollmeier, Klaus
Geburtsdatum/- ort: 26.05.1974 in Castrop-Rauxel
Familienstand: verheiratet, keine Kinder
Staatsangehörigkeit: deutsch

Bildungsweg

08/1984 - 06/1990 Fridtjof- Nansen- Realschule Castrop-Rauxel,
Erwerb der Fachoberschulreife
08/1990 – 07/1993 Berufsbildende Schulen des Kreises Recklinghausen in
Castrop-Rauxel / Höhere Berufsfachschule für Technik,
Erwerb der Fachhochschulreife
10/1994 – 10/1999 Diplomstudium an der Universität Essen
12/1996 Diplom-Vorprüfung
Erwerb der Fachgebundenen Hochschulreife
10/1999 Diplomprüfungen, viertes Diplomfach: Technische Chemie
11/1999 – 07/2000 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der
Universität Essen mit dem Thema „ Darstellung
zweidimensional vernetzbarer Au₅₅-Cluster“
08/2000 Abschluss: Diplom Chemiker
09/2000 – 12/2004 Praktische Arbeiten zur Promotion am Institut für Anorganische
Chemie der Universität Duisburg-Essen bei Prof. Dr. G. Schmid
mit dem Thema : „Herstellung und Charakterisierung dünner
Filme aus kovalent vernetzten Au₅₅-Clustern“

Berufsausbildung

08/1990 – 07/1993 Berufsbildende Schulen des Kreises Recklinghausen in
Castrop-Rauxel / Höhere Berufsfachschule für Technik,
Ausbildung zum Chemisch Technischen Assistenten
10/1993 – 09/1994 Wehrdienst bei der Drohnenbatterie 100 / Coesfeld

Berufliche Tätigkeit

02/2001 – 12/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Anorganische
Chemie der Universität Duisburg-Essen
seit 03/2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für
Festkörperforschung der Forschungszentrum Jülich GmbH

Besondere Qualifikation

10/2003 Erwerb der eingeschränkten Sachkunde nach § 5
Chemikalien-Verbotsverordnung

Auslandsaufenthalt

03/2002 Forschungsaufenthalt im Department of Chemistry der
University of California bei Prof. F.J. Feher.

Ehrenamtliche Tätigkeit

05/2001 – 03/2004 Vorstandsmitglied (Sportwart) des
Tanzsportclubs Dortmund e.V.